

Untersuchung und Modellierung der elektrochemischen Vorgänge von Elektroden für Mischpotential-Sensoren

**Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Thomas Ritter

aus

Dessau

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans Ulrich Guth

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2019

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2019

Vorwort der Herausgeber

Festelektrolyt-Mischpotentialsensoren werden in der Literatur als Elemente zur selektiven quantitativen Bestimmung reduzierbarer oder oxidierbarer Gaskomponenten diskutiert. Bevorzugt auf dem Festelektrolyten „Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid“ aufgebaut, sind sie hohtemperaturstabil und können sogar in sehr rauer Umgebung direkt im Abgasstrang von Verbrennungsabgasen eingesetzt werden. Das Elektrodenmaterial bestimmt dabei die Selektivität hinsichtlich des Analyten.

Allerdings spielen Festelektrolyt-Mischpotentialsensoren kommerziell bislang kaum eine Rolle.

Neben einem gewissen Langzeitstabilitätsdefizit liegt dies auch darin begründet, dass es zwar sehr viele, vorwiegend experimentell-beschreibende Arbeiten über Festelektrolyt-Mischpotentialsensoren gibt, bei der Erklärung der Effekte aber immer auf die wenigen existierenden grundlegenden Arbeiten zurückgegriffen wird. Alle existierenden Modelle enthalten aber Vereinfachungen, die für kleine Analytkonzentrationen die Gültigkeit einschränken, und es gibt auch bislang keine Arbeit, die quantitativ die Vorgänge an den Elektroden zu beschreiben und das Sensorsignal daraus abzuleiten vermag.

Dies ist der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.

Zunächst wurde ein völlig neuartiger Aufbau geschaffen, mit dem die Effekte, die an Festelektrolyt-Gassensoren, die auf dem Mischpotentialprinzip basieren, besonders einfach studiert werden können. Die Messungen an diesem Aufbau dienen als Grundlage für ein weltweit erstes FE-Modell, das die elektrochemischen Vorgänge an den Elektroden und die heterogen katalysierten Effekte im Elektrodenraum allgemein quantitativ zu beschreiben vermag, insbesondere auch bei kleinen Analyt-Konzentrationen. Besonders hervorzuheben ist dabei, dass das Modell mit einem einzigen Satz an Modellparametern auskommt. Damit lassen sich dann sogar bislang kaum untersuchte Effekte quantitativ verstehen.

Bayreuth im Juli 2019

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt die Mechanismen der Mischpotential-Festkörpersensorik. Aus einer Vielzahl an Veröffentlichungen geht hervor, dass es mit diesem Prinzip möglich ist, den Anteil ausgewählter Abgaskomponenten selektiv und mit hoher Empfindlichkeit zu bestimmen. Daher ist es von Interesse, welche Mechanismen zur Mischpotential-Bildung beitragen, um präzise Aussagen über das Verhalten der Sensoren treffen zu können. Anhand dessen könnten die Sensorsysteme optimiert bzw. aufwendige Messreihen vermieden werden. In der Literatur gibt es einige Theorien zu den Mechanismen, die an der Mischpotential-Bildung beteiligt sind. Dennoch ist bis dato lediglich ein qualitativer Nachweis einzelner Prinzipien möglich gewesen. Eine quantitative Beschreibung, welche die dominierenden Modellvorstellungen validieren könnte, fehlt gänzlich. Daher soll in dieser Arbeit ein Modell mit der Finiten-Elemente-Methode aufgebaut werden, in welchem die bislang verwendeten Modellvorstellungen validiert bzw. Weiterentwicklungen dieser untersucht werden.

Zunächst wurde hierfür ein neuartiger Sensoraufbau entwickelt. Dieser war notwendig, um stabile und reproduzierbare Messungen zu gewährleisten. An solchen mangelte es bislang aufgrund komplexer Aufbauten mit indirekter Beheizung der Sensoren, langer Gaswege oder händischer Herstellung von Elektroden. Das hier entwickelte Sensorbauteil zeichnet sich schließlich durch ein integriertes Heizelement mit ausreichend hoher Temperatur für die Leitfähigkeit des Elektrolyten und Aktivität der Elektroden aus. Dabei wurde das Basisbauteil einer YSZ-Scheibe mit einer axialsymmetrischen Temperaturverteilung ausgestattet, die am Rand der Scheibe vergleichsweise tiefe Temperaturen ermöglicht. Dadurch konnten dort herkömmliche Polymer-Dichtringe platziert werden ohne eine Materialermüdung zu riskieren. Ebenfalls eigens hierfür wurden Gehäuse konstruiert, die eine auf die Elektroden gerichtete Strömungsführung ermöglichten.

Nachdem das grundsätzliche Sensorverhalten mit dem neuartigen Aufbau charakterisiert und in Einklang mit der Theorie gebracht wurde, konnten verschiedene Elektrodenkonfigurationen untersucht werden. Hierbei wurden Form und Material der Elektroden variiert und das jeweilige Sensorverhalten verglichen. Der Fokus dieser Untersuchungen lag auf der katalytischen Aktivität von porösen Elektroden. Hierbei wurde

eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion ausgelöst, wobei kein Ladungsträgersaustausch stattfindet. Die beeinflusste nachteilig auch die Mischpotential-Bildung, da die Analytkonzentration bzw. Gemischzusammensetzung verändert wurde. Anhand der Untersuchungen konnte jedoch ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Elektrodenkonfiguration und dem Einfluss der heterogenen Katalyse hergestellt werden. Bezüglich der Modellierung wurde jedoch deutlich, dass die heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen an den Elektroden nicht vernachlässigt werden können.

In Synthesegasmessungen mit mehreren Analyten erfolgte im nächsten Schritt eine Bewertung der Mischpotential-Bildung in Gemischen. Hierbei wurde deutlich erkannt, dass das Verhalten im Gemisch keinesfalls trivial ist. Adsorptionsmechanismen dominierten die Empfindlichkeit mancher Analyten. Die vorliegende Kinetik war dabei von Elektrodenmaterial und der Kombination der Analyten abhängig. Anhand von Paarungen zweier Analyten wurden die dort vorliegenden Mechanismen dennoch isoliert, dass plausible Erklärungen der einzelnen Verhaltensweisen des Sensors erstellt werden konnten. Für die Modellierung wurden die Grundlagen für weiterführende Untersuchung der Adsorptionsmechanismen geschaffen.

Um das Modell mit den nötigen Parametern zu versorgen, wurde das Sensorsystem elektrochemisch charakterisiert. Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie wurde die Leitfähigkeit des Elektrolyten bestimmt. Die Kinetik der Reaktionen mit Ladungsträgersaustausch konnte durch Polarisieren der Elektrode und Messen des fließenden Stroms bewertet werden. Anhand der Theorie im Zusammenhang mit der Butler-Volmer-Gleichung wurden dann die nötigen elektrochemischen Parameter bestimmt. Außerdem konnten innerhalb dieser Charakterisierung die zuvor postulierten Mechanismen erneut qualitativ validiert werden.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen der zur Mischpotential-Bildung beitragenden Mechanismen und den bestimmten Parametern konnte schließlich ein Simulations-Modell aufgebaut werden. Die implementierte Geometrie entsprach der Achse der Sensorscheibe und wurde anhand des Bereichs der Elektroden, der Dreiphasengrenzen und des Elektrolyten aufgeteilt. Berücksichtigt wurden die Leitfähigkeit der Materialien, die Anbindung von der Elektrode an den Elektrolyten, die heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen und die Gasdiffusion. Die durch die Reaktionen an der Dreiphasengrenze induzierten Stromdichten wurden anhand der Butler-Volmer-Gleichung berechnet. Es war möglich, das Sensorverhalten sowohl unter Polarisation der Elektroden als auch bei der Messung der Leerlaufspannung präzise mit dem Modell nachzubilden. Dabei konnte ein Datensatz erstellt werden, der unabhängig von variiertem Geometrie, Temperatur und Analyt-Konzentration gültig war. Es konnte außerdem aufgezeigt werden, welchen Grenzen die bisher in der Literatur verwendete Mischpotential-Theorie unterliegt,

wobei die angenommenen Modellvorstellungen zur Potentialbildung durchaus korrekt sind. Die erweiterten Theorien zur heterogenen Katalyse an den Elektroden konnten ebenfalls validiert werden.

Das nun erstellte Modell wurde letztlich verwendet, um weiterführende Untersuchungen gerade hinsichtlich nicht direkt messbarer Mechanismen vorzunehmen. So konnte gezeigt werden, dass bei der Analyse von NO_x -haltigen Gemischen unbedingt das sich einstellende thermodynamische Gleichgewicht von NO und NO_2 berücksichtigt werden muss. Hierfür wurde das Modell zunächst ohne diese Konversion von NO_x berechnet und schließlich mit der Berechnung unter Berücksichtigung des Gleichgewichts verglichen. Die Messdaten konnten mit dem Modell nur bei implementierter NO_x -Konversion nachgebildet werden. Andere Analyt-Gemische wurden dann anhand der Adsorptionsmechanismen der Analyten untersucht. Dabei wurden gängige Modelltheorien zur Adsorptionskinetik an Elektroden im Modell hinterlegt und mit den Messdaten verglichen. Es war möglich, mit dem Modell die komplexen Verhaltensweisen in einem NO_2 - und C_3H_6 -Gemisch nachzubilden. Hierbei war nicht nur die allgemeine Blockierung von Adsorptionsplätzen relevant, sondern ebenso die von der Analyt-Konzentration abhängige Kinetik. Aus solchen Untersuchungen von Analyt-Paaren konnte dann mit dem Modell eine Vorhersage des Sensorverhaltens in Gemischen mit mehr als zwei Analyten abgeleitet werden. Zuletzt wurden die Erkenntnisse genutzt, um ein neuartiges Sensorprinzip zur simultanen Bestimmung des Verhältnisses einzelner Stickstoffoxide zum Gesamt-Stickstoffoxid-Anteil und der jeweiligen absoluten Konzentration zu entwickeln. Es wurde gezeigt, wie das Modell verwendet wird, um anhand von Variation der geometrischen Parameter das optimale Sensorverhalten vorherzusagen.

Das erstellte FEM-Modell konnte schließlich genutzt werden, um präzise das Sensorverhalten am neu entwickelten Aufbau nachzubilden und nicht messbare Mechanismen der Potentialbildung zu untersuchen. Mit solchen Modellen sollte es stets möglich sein, ein Sensorsystem zu optimieren. Hierbei kann die Geometrie angepasst werden oder anhand zuvor charakterisierter Elektroden, optimale Konfigurationen für die jeweils untersuchten Gasgemische zu finden. In 2D- oder 3D-Modellen sollten orts aufgelöste Betrachtungen von Effekten der Ladungsträgerkonzentration oder -beweglichkeit, der inhomogenen Temperaturverteilung oder von asymmetrischen Elektrodenanordnungen möglich sein. In transienten Betrachtungen könnten auch dynamische Mechanismen validiert werden. Die detaillierte Auflösung einzelner Reaktionsschritte ist ebenso durch eine umfassende elektrochemische Charakterisierung in Verbindung mit dem Modell denkbar.

Summary

This thesis deals with the mechanisms of sensor systems based on mixed potentials. Numerous publications have shown that this principle enables to determine the amount of exhaust components selectively and with high sensitivity. Therefore, it is of interest which mechanisms contribute to the mixed potential formation in order to be able to make precise statements about the sensor behavior. On this basis the sensor systems could be optimized and complex measurement series could be avoided. There are some postulated theories on the mechanisms involved in the formation of mixed potentials in the literature. However, to date only a qualitative verification of individual principles has been possible. A quantitative description, which could validate the dominating effects, is completely missing. Therefore, in this thesis a model with the finite element method is to be developed, in which the so far postulated theory is validated or further developments of this theory are examined.

Initially, a novel sensor design was developed for this purpose. This was necessary to ensure stable and reproducible measurements. Until now there was a lack of such sensors due to complex setups with indirect heating of the sensors, long gas lines, manual manufacturing of electrodes and so on. The sensor component developed here is characterized by an integrated heating element with a sufficiently high temperature for the conductivity of the electrolyte and the activity of the electrodes. The basic component of an YSZ disc was equipped with an axially symmetrical temperature distribution that enabled comparatively low temperatures at the edge of the disc. As a result, conventional polymer sealing rings could be placed there without risking material fatigue. Housings have also been specially designed for this purpose to allow the flow to be directed towards the electrodes.

After the basic sensor behavior had been characterized with the novel design and brought into line with the theory, various electrode configurations were investigated. The shape and material of the electrodes were varied and the respective sensor behavior compared. The focus of this investigation was on the heterogeneous catalysis of porous electrodes. This mechanism provoked a gas phase reaction, whereby no charge carrier exchange takes place. This also had a negative effect on the formation of the mixed potential, since the analyte concentration or mixture composition was changed. On the

basis of the investigations, however, it was possible to identify an unambiguous correlation of the electrode configuration and the influence of heterogeneous catalysis. Regarding the modelling it became clear that the gas phase reactions at the electrodes cannot be neglected.

In synthetic gas measurements with several analytes, an evaluation of the mixed potential formation in mixtures should be carried out in the next step. Here, it was clearly observed that the behavior in the mixture is by no means trivial. Adsorption mechanisms dominate the sensitivity of some analytes. However, these kinetics depend on the electrode material and the combination of the analytes. By pairing two analytes, the present mechanisms were isolated to such an extent that plausible explanations of the individual behaviors of the sensor could be provided. For the model, the basic principles were provided for further investigation of the adsorption mechanisms.

In order to provide the model with the necessary parameters, the sensor system was electrochemically characterized. Electrochemical impedance spectroscopy was used to determine the conductivity of the electrolyte. The kinetics of the reactions with charge carrier exchange could be evaluated by polarizing of the electrode and measuring the current. On the basis of the theory regarding the Butler-Volmer equation, the necessary electrochemical parameters were then determined. In addition, the previously postulated mechanisms could be qualitatively validated again within this characterization.

With the gained knowledge of the mechanisms contributing to the formation of mixed potentials and the determined parameters, a simulation model could finally be developed. The implemented geometry corresponded to the axis of the sensor disc and was divided according to the domain of the electrodes, the three phase boundaries and the electrolyte. The conductivity of the materials, the connection of the electrode to the electrolyte, the gas phase reactions and the gas diffusion were considered. The current densities induced by the reactions at the three phase boundary were calculated using the Butler-Volmer equation. It was possible to precisely simulate the sensor behavior with the model both under polarization of the electrodes and when measuring the open circuit voltage. A data set could be created which was valid independent of varying geometry, temperature and analyte concentration. It could be shown which limits the mixed potential theory used so far in the literature is restricted to, whereby the assumed mechanisms for potential formation are absolutely correct. The extended theories on heterogeneous catalysis at the electrodes could also be validated.

The model was then used to further investigate mechanisms that could not be measured directly. Thus it could be shown that the thermodynamic equilibrium of NO and NO₂ has to be considered when analyzing mixtures containing NO_x. For this purpose, the model was first calculated without this NO_x conversion and then compared with the calculation under

consideration of the equilibrium. The measured data could only be reproduced with the model if NO_x conversion was implemented. Other analyte mixtures were then investigated using adsorption mechanisms. Common model theories on adsorption kinetics at electrodes were considered in the model and compared with the measured data. It was possible to simulate the complex behavior in a mixture of NO_2 and C_3H_6 with the model. Not only the general blocking of adsorption sites was relevant, but also the kinetics dependent on the analyte concentration. From such investigations of analyte pairs, a prediction of the sensor behavior in mixtures with more than two analytes could be derived by the model. Finally, the results were used to develop a novel sensor principle for the simultaneous determination of the ratio of individual nitrogen oxides to the total nitrogen oxide fraction and the respective absolute concentration. It was shown how the model is used to predict the optimal sensor behavior by varying the geometric parameters.

The developed FEM model could finally be used to precisely simulate the sensor behavior on the newly developed setup and to investigate non-measurable mechanisms of potential formation. With such models it should always be possible to optimize a sensor system. The geometry can be adapted or optimal configurations for the investigated gas mixtures can be found by means of previously characterized electrodes. In 2D or 3D models, spatially resolved observations of effects of charge carrier concentration or mobility, inhomogeneous temperature distribution or asymmetric electrode arrangements should be possible. In transient observations also dynamic mechanisms could be validated. Detailed resolution of individual reaction steps is also conceivable by a detailed electrochemical characterization in connection with the model.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	v
Inhaltsverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung und Vorgehen	5
3 Grundlagen	9
3.1 Theorie zur Elektrodenkinetik	9
3.2 Mischpotential-Theorie aus der Literatur	12
3.3 Erweiterung der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie	14
3.3.1 Verwendung von zwei ideal gleichen Elektroden	14
3.3.2 Verwendung zweier nicht ideal gleichen Elektroden	15
3.3.3 Grenzfälle der Mischpotential-Theorie	15
3.3.4 Mischpotential in Gemischen mit mehreren Analyten	17
3.3.5 Adsorptionsmechanismus in Gemischen mit mehreren Analyten	18
3.4 Stand der Forschung	20
3.5 Messaufbauten aus der Literatur	22
4 Entwicklung eines neuartigen Aufbaus für Mischpotential-Sensoren	25
4.1 Schema für einen neuartigen Aufbau	25
4.2 FE-Modell zur Dimensionierung	28
4.3 Versuche zur Modellvalidierung	31
4.4 Design und Herstellung des neuartigen Aufbaus	33
4.4.1 Sensorbauteil	33
4.4.2 Sensorgehäuse	35
5 Elektrodenaufbau	39
5.1 Aufbau der Elektroden	39
5.2 Elektrodenmaterialien	41
5.2.1 Industriell gefertigte Pasten	41
5.2.2 Synthetisierte Elektrodenmaterialien	42
5.3 Elektrodenkonfigurationen	43
6 Grundcharakterisierung des Sensorverhaltens	47
6.1 Messaufbau	47
6.2 Gasdosierung und Signalauswertung	48
6.3 Verhalten bei Messung gegen Grundgas	50
6.4 Verhalten bei Messung gegen Analytgas	51
6.5 Fazit der Grundcharakterisierung	53

7 Einfluss der heterogenen Katalyse an Mischpotential-Elektroden	55
7.1 Verhalten mit Platin-Elektroden	55
7.1.1 Pt-Vollkreis-Elektroden	55
7.1.2 Pt-Gitter-Elektroden	57
7.1.3 Bei hohen Temperaturen gesinterte Pt-Gitter-Elektrode	58
7.2 Verhalten mit Gold-Elektroden	60
7.2.1 Au-Gitter-Elektroden	60
7.2.2 Au-Vollkreis-Elektroden	61
7.3 Qualitative Beschreibung des Mechanismus der heterogenen Katalyse	62
7.3.1 Heterogen katalysierte Gasphasenreaktion an poröser Elektrode	62
7.3.2 Überlegungen zum Auftreten der Offset-Spannung	65
8 Mischpotential in Gemischen	67
8.1 Abhängigkeit des Sensorverhaltens vom Sauerstoffpartialdruck	67
8.2 Messablauf mit zwei Analyten	68
8.3 C ₃ H ₈ /C ₃ H ₆ -Gemisch	70
8.4 CO/C ₃ H ₆ -Gemisch	71
8.4.1 Verhalten der bei 975 °C gesinterten Pt-Gitter-Elektroden	71
8.4.2 Verhalten an ZnCr ₂ O ₄ -Elektroden	72
8.5 NO ₂ /C ₃ H ₆ -Gemisch	72
8.5.1 Verhalten an ZnCr ₂ O ₄ -Elektroden	73
8.5.2 Verhalten an NiO/Au-Elektroden	74
8.5.3 Verhalten an Pt-Gitter-Elektrode	74
8.5.4 Mechanismus bei NO ₂ - und C ₃ H ₆ -Dosierung	75
8.6 NO/NO ₂ -Gemisch	78
9 Elektrochemische Charakterisierung	83
9.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	83
9.1.1 Variation der Sensortemperatur	84
9.1.2 Berechnung der Leitfähigkeit des Ionenleiters	85
9.1.3 Analyse des Elektrodenanteils	86
9.2 Polarisationskurven	88
9.2.1 Messaufbau und Durchführung	88
9.2.2 Grundsätzliches Verhalten mit und ohne Analyt	89
9.2.3 Variation des Analyt-Stoffmengenanteils	91
9.3 Fazit der elektrochemischen Charakterisierung	95
10 Finite-Elemente-Modell für Mischpotential-Sensoren	97
10.1 Theoretische Grundlagen	97
10.2 Aufbau des Modells in 1D-Geometrie	101
10.3 Modellierung der Polarisationskurven an Pt-Gitter-Elektroden	103
10.3.1 Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck	103

10.3.2 Variation des Analyt-Stoffmengenanteils	105
10.3.3 Variation der Sensortemperatur	107
10.3.4 Fazit zur Modellierung der Gitter-Elektrode	109
10.4 Modellierung der heterogenen Katalyse an der Vollkreis-Elektrode	109
10.5 Modellierung des Sensorsignals	111
10.5.1 Signal bei Messung gegen Grundgas	111
10.5.2 Signal im Vergleich von Referenz- und Arbeitselektrode	112
10.5.3 Signal bei Messung gegen Analytgas	113
10.6 Fazit zum FEM-Modell	114
11 Erweiterte Modellierung der Vorgänge an Mischpotential-Elektroden	117
11.1 Modellierung bei Exposition zu NO und NO ₂	117
11.1.1 Betrachtung mit herkömmlicher Mischpotential-Theorie	118
11.1.2 Betrachtung unter Berücksichtigung des Gleichgewichts	119
11.1.3 Vergleich mit und ohne Berücksichtigung des thermodynamischen Gleichgewichts	122
11.2 Modell zur Charakterisierung des Verhaltens in Analyt-Gemischen	125
11.2.1 Modellierung im Gemisch NO ₂ /C ₃ H ₆	125
11.2.2 Modellierung im Gemisch CO/C ₃ H ₆	129
11.2.3 Ausblick: Modellierung im Gemisch mehrerer Analyten	131
11.3 Modell eines NO ₂ /NO _x -Sensors	132
12 Zusammenfassung und Ausblick	139
Anhang	145
A Bestimmung des Umsatzes eines Katalysators	145
B FEM-Modellierung des Sensorgehäuses und -bauteils	147
C Bestimmen der Schichtdicke	149
D Bestimmen der Mikrostruktur	151
E Abhängigkeit des Sensorverhaltens vom Sauerstoffpartialdruck	152
F Modell-Parameter	153
G Reaktionsschritte der NO _x -Konversion an Platin	157
Abkürzungen und Symbole	159
Literaturverzeichnis	163
Verzeichnis eigener Publikationen	
Danksagung	
Lebenslauf	

1 Einleitung

Die stetig wachsende Zahl industrieller Prozesse ist Ursprung einer Vielzahl an emittierten Schadstoffen. Die Gesetzgebung bemüht sich daher um die Regulierung der maximal ausgestoßenen Konzentration bestimmter Schadstoffe, um die Auswirkung für die Umwelt einzudämmen. Für technische Anlagen besteht die Pflicht, die Verordnungen der TA Luft einzuhalten [1,2], wobei diese in den folgenden Jahren striktere Grenzwerte vorsieht, um sich auch moderneren Prozessen anzupassen [3]. Der Automobil-Industrie werden strenge Grenzwerte vorgegeben, die unter Laborbedingungen zu erfüllen sind, bevor beispielsweise Pkw für den Straßenverkehr zugelassen werden. Leider hat sich gezeigt, dass diese Fahrzyklen nur einen kleinen Teil der realen Lastbetriebspunkte von Diesel- oder Kraftstoffmotoren widerspiegeln. Unter realen Fahrbedingungen werden die Grenzwerte daher oft überschritten. [4-6]

Um die Emissionsvorschriften zu erfüllen, ist es nicht nur notwendig, ein komplexes System von Abgasnachbehandlungskomponenten, wie Katalysatoren oder Partikelfiltern, zu installieren [7-9], sondern es sind auch weitere Verfahren (alternative Kraftstoffe, gezielte Einspritztechnik, intelligente Temperaturkontrolle usw.) zur Reduzierung der Emissionen umweltschädlicher Abgasspezies erforderlich. Studien zeigen, dass eine niedrigere Verbrennungstemperatur die Produktion mehrerer Schadstoffe reduzieren könnte [10,11], aber die reduzierte Abgastemperatur hemmt in widersprüchlicher Weise auch die Aktivität der installierten Katalysatoren [12]. Aus diesen Gründen ist es notwendig, die Funktionalität aller Komponenten zu überwachen. Dies ist in den Vorschriften zur On-Board-Diagnose (OBD) [13] definiert, um den Fahrer bei einer Fehlfunktion des Abgasnachbehandlungssystems zu informieren.

Es existieren verschiedene Ansätze um die korrekte Funktion von Abgasnachbehandlungskomponenten zu überwachen. Die Funktion des Oxidationskatalysators wird beispielsweise anhand der exothermen Wärme, durch Vergleich der Temperatur vor und nach dem Katalysator [14], bestimmt. Eine weitere gängige Technik ist die Bestimmung des Sauerstoffgehalts mittels Lambda-Sonden als Indikator für die Veränderung von Gasgemischen durch einen Katalysator [15]. Der Zustand von Partikelfiltern wird aktuell nur mit einem Drucksensor [16] bestimmt. Das System der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) wird von einem Stickoxid (NO_x)-Sensor überwacht, der jedoch auf das für den Prozess

unabdingbare Ammoniak (NH_3) querempfindlich ist [17]. Da all diesen Techniken die nötige Auflösung und Selektivität fehlt, die für die hohen Anforderungen an das Abgasnachbehandlungssystem erforderlich ist, wurden in den letzten Jahren viele Studien zur direkten Bestimmung des Anteils bestimmter Gaskomponenten mit elektrochemischen Gassensoren im Abgas durchgeführt [18-20]. Es hat sich dabei gezeigt, dass nur Bauteile basierend auf Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) die Langzeitstabilität in der rauen Umgebung gewährleisten [21].

Die Eignung eines Gassensors ist je nach Anwendung individuell zu bewerten. Verschiedene Anforderungen an das Messsystem entscheiden, inwiefern ein Gassensor-Prinzip für den jeweiligen Prozess tauglich ist. Sollen zum Beispiel sehr niedrige oder sehr hohe Konzentrationen detektiert werden, gilt es ein System auszuwählen, welches eine geeignete Auflösung aufweist. Eventuell ist die Genauigkeit nicht entscheidend und eine schnelle Ansprechzeit vonnöten. Sensoren müssen kalibriert werden, wobei dies bei manchen Anwendungen nur einmalig möglich ist [22,23]. Ebenso muss später der Nutzer damit umgehen können, sodass eine anwenderfreundliche Ansteuerung oder Elektronik unabdingbar ist. Die Umgebung, in der detektiert wird, kann eine zentrale Rolle bei der Auswahl der jeweiligen Messtechnik spielen. Der Gassensor muss dann eine ausreichende Stabilität gegenüber chemischen oder thermischen Belastungen aufweisen [21]. Auch elektromagnetische Einkopplungen stellen ein Problem für einige Systeme dar. Neben den Eigenschaften wie Kosten, Reproduzierbarkeit und geringer elektrischer Leistungsaufnahme ist zumeist die Selektivität des Systems von Relevanz [24-26]. Wird das Sensorsignal zum Beispiel durch Feuchte beeinflusst oder besteht eine Querempfindlichkeit auf weitere Gasgemisch-Bestandteile, scheiden von vornherein bestimmte Messverfahren aus.

Zu den etablierten Messmethoden gehören, um nun einige Beispiele zu nennen, optische Gassensoren [27]. Hierbei wird im Wesentlichen ausgenutzt, dass sich bei Anwesenheit eines Analyten die Absorptionseigenschaften der Atmosphäre verändern [28]. Verursacht der Analyt in einer exothermen Reaktion eine Temperaturerhöhung, kann dies mit einem thermoelektrischen Sensor aufgenommen werden [29-31]. Die Änderung der elektrischen Eigenschaften einer gassensitiven Schicht kann in vielerlei Varianten messtechnisch umgesetzt werden. So können sich ändernde dielektrische Eigenschaften mit kapazitiven Methoden bestimmt werden [32]. Ebenso kann eine Widerstandsänderung durch Chemisorption oder Physisorption eines Analyten hervorgerufen werden [33]. Dieser Effekt wird zumeist an Metalloxid-Halbleitern ausgenutzt [34]. Im Automobil ist vor allem der amperometrische Ansatz vertreten. Beispiele sind die Breitbandlambdasonde [21] und der NO_x -Sensor [35]. Dieses Messprinzip ist allerdings auch in einer Reihe anderer Anwendungsgebiete etabliert [36,37]. Wird die Spannung zwischen einer Arbeits- und

einer Referenzelektrode als Sensorsignal benutzt, wird das potentiometrische Prinzip angewendet [38]. Gassensoren, die auf dieser Methode basieren, sind zum Beispiel die Lambda-Sprungsonde [18] oder manche CO₂-Sensoren [39].

Ein vielversprechendes Verfahren zur selektiven und empfindlichen Bestimmung des jeweiligen Anteils einer Gaskomponente ist das Sensorprinzip auf Basis der Mischpotentiale [40]. Hier wird die Sensortemperatur so niedrig eingestellt, dass das zu analysierende Gasgemisch an der Elektrode nicht in ein chemisches Gleichgewicht übergeht. Die Gasspezies bleiben in ihrer reaktiven Form, während sie an einer Dreiphasengrenze (TPB) unter Austausch von Ladungsträgern oxidiert oder reduziert werden können. Konkurrierende Reduktions- und Oxidationsreaktionen bilden dann an einer Elektrode in Abhängigkeit von Material und Morphologie sowie dem Anteil der Gaskomponente ein Mischpotential. In der Literatur sind viele Studien zur selektiven Bestimmung ausgewählter Gaskomponenten zu finden, die für eine Anwendung im Automobilabgas relevant sind [41-46].

Die Gassensorik basierend auf Mischpotentialen ist ein weithin untersuchtes Feld, da dieses Messprinzip vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich selektiver und empfindlicher Detektion bestimmter Gaskomponenten aufweist. Nach der ersten Veröffentlichung eines nicht der Nernst-Gleichung folgenden Sensorverhaltens von Fleming [47] und der ersten Benennung eines gemischten Elektrodenpotentials von Okamoto et al. [48] wurde eine Vielzahl an Forschungsarbeiten publiziert. Über den zu Grunde liegenden Mechanismus konkurrierender Redox-Reaktionen ist man sich überwiegend einig, wobei die Theorie zur Signalbildung entsprechend der vereinfachten Butler-Volmer-Gleichung, die durch die Forschungsgruppe um Miura et al. (siehe z.B. [40,49]) verfolgt wurde, die Grundlage vieler anderer Arbeiten bildet (siehe z.B. [50-52]).

Das Gasgemisch, welches zur Mischpotential-Bildung an der Grenzschicht Gas | Elektrode | Elektrolyt beiträgt, befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Gaskomponenten liegen somit in reaktiver Form vor. Typische Temperaturbereiche sind je nach Elektrodenaktivität zwischen 400 °C und 750 °C zu finden [20]. Der Analyt in der Gasphase kann an der Dreiphasengrenze (TPB) oxidiert oder reduziert werden. Konkurrierende Reduktions- und Oxidationsreaktionen bilden schließlich die Mischpotentiale und die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden wird als das Sensorsignal definiert. Prinzipiell wird das Sensorsignal von Mischpotential-Sensoren anhand der unterschiedlichen Reaktionen an zwei Elektroden verschiedenen Materials bestimmt, siehe zum Beispiel [53] und [54]. Eine andere Methode ist es, die Reaktion in verschiedenen Gasgemischen zu unterscheiden, sodass sich eine der Elektroden in einer Referenzgas-Atmosphäre befindet, wie es in [55] oder [56] beschrieben ist. Sind die

Elektroden bei dieser Methode gleich beschaffen, kann ein elektrochemischer Vergleich zweier Gasatmosphären vorgenommen werden.

Um den Umfang dieses Forschungsgebiets anzudeuten, können beispielhaft einige Arbeiten bezüglich des zu detektierenden Analyten aufgelistet werden. Dazu zählen Wasserstoff (H_2) [57-59], Stickstoffoxide (NO_x) [46,60-67], Kohlenstoffmonoxid (CO) [42,68-70], Kohlenwasserstoffe (HC) [56,71-74], Ammoniak (NH_3) [41,54,75-78] oder Schwefeldioxid (SO_2) [79,80]. Weiterhin sind verschiedenste Möglichkeiten der Sensorkonfigurationen entwickelt worden, wobei der Aufbau rohrförmig [81,82], planar [83,84], als Halbzelle [85,86] oder in Mehrelektroden-Anordnung für Analyt-Mischungen [87,88] ausgeführt wird.

Auch wenn die Theorie zur Mischpotential-Bildung insoweit verstanden ist, dass diese durch elektrochemische Charakterisierung in Form von Elektrodenpolarisation qualitativ verifiziert werden kann, gibt es kaum Ansätze zur quantitativen Beschreibung des Sensorsignals. In dieser Arbeit wird daher ein Modell basierend auf der Finiten-Element-Methode (FEM) vorgestellt, welches die nötigen physikalischen Effekte koppelt und in einer Simulation vereinigt. Schließlich sollen damit auch Theorien zu nicht direkt messbaren Mechanismen, wie die einwirkende heterogen-katalytische Wirkung von Elektroden validiert werden. Hierfür wird zunächst ein neuartiger Sensoraufbau entwickelt, der reproduzierbare Messungen ermöglicht. Diese sind unerlässlich, um vergleichbare Ergebnisse für verschiedene Elektrodenkonfigurationen und Gasgemische zu erhalten. In Messungen unter definierten Gaszusammensetzungen wird das grundsätzliche Sensorverhalten charakterisiert. Danach wird der Einfluss der Elektrodenkonfiguration auf das System bestimmt. Der in der Literatur noch kaum untersuchte Einfluss der heterogenen Katalyse an Elektroden wird besonders intensiv betrachtet. Das Sensorsignal in Gemischen mit zwei Analyten dient dann als Grundlage zur Beschreibung der Mechanismen komplexerer Potentialbildung. Mit der elektrochemischen Charakterisierung werden einige der für die Modellbildung nötigen Parameter bestimmt, bevor schließlich das FEM-Modell aufgestellt wird. In der Simulation wird ein universeller Datensatz entwickelt, mit dem das Sensorsignal unter Variation von Temperatur, Gaskonzentration und Elektrodengeometrie nachgebildet werden kann. Anhand der Berechnung wird schließlich noch gezeigt, wie das Modell zur Optimierung des Sensorverhaltens weiterführend genutzt werden kann. Außerdem wird durch Annahme ausgewählter Modelltheorien untersucht, inwiefern Adsorptionsmechanismen das Signal beeinflussen.

2 Zielsetzung und Vorgehen

Die Bildung des Mischpotentials an einer Elektrode wird überwiegend mit der Theorie von Miura [40] erklärt. Generell besteht der Sensoraufbau aus einer Arbeits- (WE) und einer Referenzelektrode (RE), die durch den Feststoffelektrolyten YSZ verbunden sind. Letzterer dient zum Austausch von Oxidionen. Mittels der Elektroden kann ein Elektronenaustausch stattfinden. Durch ausreichende Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Elektroden kann schließlich eine elektrische Spannung zwischen den Elektroden abgegriffen werden. Das Mischpotential wird durch konkurrierende Redox-Reaktionen an der Dreiphasengrenze (TPB) gebildet. Der Betrag des gemischten Potentials ist unter anderem abhängig von Elektrodenmorphologie und Analyt-Konzentration. Die tatsächlich detektierte Konzentration der jeweiligen Gaskomponente kann sich jedoch von der dosierten unterscheiden. Die Gasspezies diffundiert zunächst zur TPB. Bevor diese erreicht wird, kann die Gemisch-Zusammensetzung aufgrund einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion verändert werden. Bei dieser findet kein Ladungsträgeraustausch statt, sie beeinflusst das Sensorsignal jedoch passiv durch die veränderte Analyt-Konzentration.

In der Literatur herrscht generell Einigkeit über die grundlegenden Mechanismen zur Mischpotential-Bildung, wobei die qualitativen Erklärungen prinzipiell das in Messungen beobachtete Sensorverhalten abbilden [40,50-52]. Trotz allem gibt es bislang keine quantitative Beschreibung des Mischpotential-Systems. Außerdem sind bestimmte Phänomene nicht mit der im Allgemeinen verwendeten Theorie zur Mischpotential-Bildung beschreibbar. So wurde zum Beispiel gezeigt, dass sich unterschiedliche Empfindlichkeiten für kleine und große Gaskonzentrationen ergeben [89,90]. Weiterhin kann die katalytische Aktivität der Elektrode das Sensorverhalten dominieren [91,92].

Um schließlich die Mechanismen, die zur Mischpotential-Bildung führen, mittels einer quantitativen Beschreibung zu verifizieren, soll in dieser Arbeit erstmalig ein FE-Modell erstellt werden, das mechanistisch das Elektrodengeschehen und quantitativ das Sensorverhalten beschreibt. Dieses ist nötig, um später auch alle Einflussfaktoren wie Elektroden- und Elektrolyt-Geometrie variieren zu können. Der Ohm'sche Anteil des Systems könnte ebenso berücksichtigt werden müssen wie Reaktions-Diffusions-Eigenschaften, gerade hinsichtlich der heterogen katalytisch aktiven Elektrode. Die dazu notwendige Elektrochemie umfasst dann die Elektrodenkinetik sowie die Leitfähigkeit der

einzelnen Materialien und den Einfluss der Beschaffenheit der Grenzschicht von Elektrolyt und Elektrode.

Zunächst sind jedoch einige Voruntersuchungen nötig, um ein ausreichendes Verständnis des Mischpotential-Verhaltens zu erlangen. Hierfür wiederum sind reproduzierbare Messungen unerlässlich. Es bedarf eines neuartigen Aufbaus, der unkomplizierte und reproduzierbare Untersuchungen ermöglicht. Für diesen wird zunächst ein entsprechend den Anforderungen adäquates Layout des Bauteils entwickelt, welches dann mittels Berechnungen ausgelegt wird. In Versuchen zur thermischen Beanspruchung sollen die Berechnungen validiert und ein Design für ein neuartiges Sensorbauteil und das dazugehörige Gehäuse entworfen werden. Auch eine reproduzierbare Herstellungsmethode der Baugruppe muss erarbeitet werden.

Schließlich soll eine grundlegende Charakterisierung des neuartigen Sensoraufbaus vorgenommen werden, um die theoretischen Überlegungen des Mischpotential-Prinzips mit dem neuen System zu bestätigen. Danach soll der Einfluss der heterogenen Katalyse der Elektrode auf das System untersucht werden. Hierbei wird eine Variation der Elektrodenkonfiguration vonnöten sein. Das Verhalten in Gemischen mit mehreren Analyten soll dann Aufschluss über das Sensorverhalten bei mehr als zwei konkurrierenden Redox-Reaktionen geben. Dies ist entscheidend für die Selektivität des Mischpotential-Sensors und soll auch im FE-Modell implementiert werden. Die Ergebnisse der Messungen werden zunächst qualitativ bewertet, um mögliche stattfindende Mechanismen zu identifizieren. Mittels elektrochemischer Charakterisierung werden die nötigen kinetischen und elektrochemischen Parameter quantifiziert. Ohne diese kann das Modell nicht berechnet werden. Soweit nötig, werden auch Parameter und Methoden aus der Literatur verwendet.

Das FEM-Modell soll dann zunächst die durchgeführten Messungen nachbilden können. Ziel ist es einen Datensatz zu entwickeln, der das Verhalten beim Polarisieren einer Elektrode unabhängig von der Analyt-Konzentration und der Sensortemperatur abbildet. Mit diesen Parametern sollte es dann auch möglich sein, das Sensorsignal unter Verwendung anderer Elektroden-Geometrien zu berechnen. Zusammenfassend soll ein Vergleich der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie mit dem FEM-Modell vorgenommen werden.

Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen, soll danach das FEM-Modell erweitert werden und es sollen komplexere Problemstellungen berechnet werden. Als Beispiel kann das Sensorsignal in Gemischen mit Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) betrachtet werden. Hierbei soll die Relevanz des thermodynamischen Gleichgewichts, das sich an einer Pt-Elektrode bildet, thematisiert werden. Schließlich soll mit Abschätzungen

das Verhalten in Gemischen mit mehreren Analyten charakterisiert werden, um auch Aussagen über das Adsorptionsverhalten und die Besetzung der Reaktionsplätze der Elektrode zu beleuchten. Zuletzt soll aus den gewonnenen Erkenntnissen ein neuartiges Sensorsystem zur simultanen Bestimmung des Verhältnisses von Stickstoffdioxid zur Gesamt-Stickoxid-Konzentration sowie der absoluten Stickstoffdioxid-Konzentration entwickelt werden. Dabei soll gezeigt werden, wie geometrische Parameter des Sensors ohne komplexe Messreihen vorab mit der Modellierung auf das optimale Verhalten ausgelegt werden.

3 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen beschrieben, die nötig sind, um die Reaktionskinetik an Elektroden zu verstehen. Es soll verdeutlicht werden, inwiefern eine Wechselwirkung von Gas, Elektrode und Elektrolyt durch einen Ladungsträgeraustausch das Potential der Elektrode beeinflusst. Darüber hinaus wird auf Grundlage dessen dargelegt, wie die Mischpotential-Bildung mathematisch beschrieben wird. Mit diesen Modellvorstellungen sollen dann erweiterte Betrachtungen von Mischpotentialen in Gemischen und sehr kleinen Analyt-Konzentrationen vorgenommen werden, bevor eine kurze Zusammenfassung des Stands der Forschung in der Literatur folgt.

3.1 Theorie zur Elektrodenkinetik

Das Mischpotential bildet sich aufgrund konkurrierender Redox-Reaktionen an der Dreiphasengrenze (TPB). Vereinfacht könnte eine einstufige Reaktion unter Austausch von Ladungsträgern wie folgt ablaufen [93, S. 130]:



Bei der Reaktion i wird eine oxidierte Spezies Ox unter Verbrauch von n_i Elektronen e^- zu einer reduzierten Spezies Red umgewandelt. Eine oder beide der Komponenten liegen als Ion vor. Da hier nicht der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts betrachtet wird, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten v_i der Hin- und Rückreaktionen von (3.1) ungleich. Die Netto-Reaktionsgeschwindigkeit v_i ergibt sich dann aus der Differenz der Oxidation und der Reduktion [93, S. 131]:

$$v_i = v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}} \quad (3.2)$$

Die Netto-Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Ausdruck für die pro Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge der Reaktionspartner. Da für die Reaktion (3.1) bekannt ist, dass pro Mol n_i Elektronen übertragen werden, kann mittels des Faraday'schen Gesetzes die induzierte Stromdichte j_i berechnet werden, wie in (3.3) gezeigt [94].

$$v_i = \frac{j_i}{n_i \cdot F} \quad (3.3)$$

Zur Berechnung ist die Faraday-Konstante F nötig. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxidation und Reduktion werden vereinfacht Reaktionen 1. Ordnung angenommen. Dann können diese durch die Reaktionskonstante k_i^* und den jeweiligen Stoffmengenanteil y_i ausgedrückt werden. Mit (3.3) kann (3.2) dann wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{j_i}{n_i \cdot F} = k_{\text{Ox}}^* \cdot y_{\text{Red}} - k_{\text{Red}}^* \cdot y_{\text{Ox}} \quad (3.4)$$

Die Reaktionskonstanten können jeweils mittels der Änderung der freien Gibbs'schen Enthalpie ΔG_i , die zum Ablauf der Reaktion überwunden werden muss, ausgedrückt werden. Dieser exponentielle Zusammenhang wird in Abhängigkeit eines prä-exponentiellen Faktors k_0^* , der Temperatur T und der universellen Gaskonstante R berechnet [95, S. 1036]:

$$k_i^* = k_{0i}^* \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{R \cdot T}\right) \quad (3.5)$$

Die aufzubringende Energie ist abhängig vom Potential E der Elektrode. Ist dieses zum Beispiel positiver verglichen mit dem des Elektrolyten, so muss mehr Energie aufgebracht werden, um die oxidierte Spezies zu reduzieren und umgekehrt. Ist die Potentialdifferenz ΔE gleich 0 V, muss die freie Gibbs'sche Enthalpie ΔG_i^0 aufgebracht werden. Die Abhängigkeit der Gibbs'schen Enthalpie vom Elektrodenpotential für den kathodischen Anteil (Index C) der Reaktion (3.1) lautet dann wie folgt [95, S. 1037]:

$$\Delta G_{i,C} = \Delta G_{i,C}^0 + \alpha_{i,C} \cdot n_i \cdot F \cdot \Delta E \quad (3.6)$$

Als weiterer Faktor taucht der Durchtrittskoeffizient α auf. Dessen Definition ist vergleichsweise abstrakt. Vereinfacht könnte er damit beschrieben werden, inwiefern sich die Energiebarriere der Reduktion oder Oxidation in Abhängigkeit der Potentialdifferenz überwinden lässt [96, S. 166]. Nimmt er den Wert 0,5 an, können sowohl Hin- und Rückreaktion durch Polarisieren, je nach Vorzeichen der Potentialdifferenz, gleichermaßen zum Ablaufen gebracht werden. Eine detaillierte Beschreibung wird anhand der sich ausbildenden elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzschicht Elektrolyt | Elektrode vorgenommen. Je nachdem wo der Übergangszustand der Reaktion innerhalb der Doppelschicht zu finden ist (an dessen äußeren Ende oder direkt an der Elektrode), nimmt der Parameter dann einen Wert zwischen 0 und 1 an [95, S. 1036–1039]. Für den anodischen Anteil (Index A) gilt dann eine umgekehrte Abhängigkeit von der Potentialdifferenz [95, S. 1038]:

$$\Delta G_{i,A} = \Delta G_{i,A}^0 - \alpha_{i,A} \cdot n_i \cdot F \cdot \Delta E \quad (3.7)$$

Die Zusammenhänge aus (3.5) bis (3.7) können dann in den Zusammenhang aus (3.4) eingesetzt werden, wobei der anodische Anteil definitionsgemäß der Oxidation zugeordnet ist:

$$\begin{aligned} \frac{j_i}{n_i \cdot F} &= k_{0i,A}^* \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{i,A}^0}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\alpha_{i,A} \cdot n_i \cdot F \cdot \frac{\Delta E}{R \cdot T}\right) \cdot y_{\text{Red}} \\ &- k_{0i,C}^* \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{i,C}^0}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\alpha_{i,C} \cdot n_i \cdot F \cdot \frac{\Delta E}{R \cdot T}\right) \cdot y_{\text{Ox}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Wird das Potential der Elektroden aktiv beeinflusst und im Gleichgewicht gehalten, fließt kein Strom mehr. Die Potentialdifferenz nimmt dann den Wert $\Delta E = \Delta E^0$ an und es gilt:

$$\begin{aligned} j_0 &= k_{0i,A}^* \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{i,A}^0}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\alpha_{i,A} \cdot n_i \cdot F \cdot \frac{\Delta E^0}{R \cdot T}\right) \cdot y_{\text{Red}} \\ &= k_{0i,C}^* \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{i,C}^0}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\alpha_{i,C} \cdot n_i \cdot F \cdot \frac{\Delta E^0}{R \cdot T}\right) \cdot y_{\text{Ox}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die Stromdichten des kathodischen und anodischen Anteils müssen somit im stromlosen Fall gleich sein. Sie werden jeweils zur Austauschstromdichte j_0 zusammengefasst. Weicht das Potential nun von diesem Gleichgewicht ab, kann der lokal fließende Strom wie folgt berechnet werden [96, S. 166]:

$$j_i = j_{0,i} \cdot \left[\exp\left(\alpha_{i,A} \cdot n_i \cdot F \cdot \frac{\eta_i}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-\alpha_{i,C} \cdot n_i \cdot F \cdot \frac{\eta_i}{R \cdot T}\right) \right] \quad (3.10)$$

Die Gleichung (3.10) ist als Butler-Volmer-Gleichung bekannt. Von hier an wird für eine Reaktion die Überspannung η_i über das Elektrodenpotential E und dem Gleichgewichtspotential $E_{0,i}$ ausgedrückt:

$$\eta_i = E - E_{0,i} \quad (3.11)$$

Für die Herleitung von (3.10) sind die Beschreibungen in [93,95,97,98] herangezogen worden, wobei vereinfachte Modelle angenommen werden. Die Zusammenhänge werden wesentlich komplexer sobald mehrstufige Reaktionsmodelle, mehrere Edukte bzw. Produkte oder Adsorptionsprozesse beteiligt sind. Trotz allem werden einige gültige weitere Vereinfachungen zur Beschreibung der Mechanismen an Mischpotential-Elektroden angenommen. Die Austauschstromdichte kann zum Beispiel gemäß (3.12) in Abhängigkeit von der oxidierten Komponente y_{Ox} und der reduzierten Komponente y_{Red} ausgedrückt werden [93, S. 134]:

$$j_{0,i} = F \cdot k_i \cdot (y_{\text{Ox}})^{\alpha_{i,A}} \cdot (y_{\text{Red}})^{\alpha_{i,C}} \quad (3.12)$$

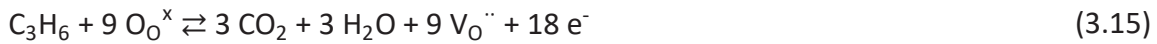
Die Geschwindigkeitskonstante k_i kann gemäß einer Arrhenius-Gleichung durch eine Aktivierungsenergie $E_{A,i}$ und einen präexponentiellen Faktor $k_{0,i}$ ausgedrückt werden [99, S. 2–40]:

$$k_i = k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad (3.13)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung dient als theoretische Grundlage für die Herleitung der Mischpotential-Bildung.

3.2 Mischpotential-Theorie aus der Literatur

Der grundsätzliche Mechanismus der Mischpotential-Bildung resultiert aus mindestens zwei konkurrierenden Redox-Reaktionen, die einen Ladungsaustausch an der TPB der Elektrode erzeugen. Aufgrund der notwendigen Ladungserhaltung wird sich ein Gleichgewicht ausbilden, in dem der durch die Reaktionen induzierte Stromfluss in Summe zu Null wird. Dies soll zunächst an einem Gasgemisch, das Sauerstoff (O_2) und Propen (C_3H_6) enthält, verdeutlicht werden. Sauerstoff wird als Oxidion O_O^x gemäß (3.14) eingebaut, wobei relativ zum Gitter zweifach positiv ionisierte Sauerstoffleerstellen $V_O^{''}$ und Elektronen e^- verbraucht werden. Propen wird mittels der Oxidionen zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) umgesetzt. Dabei stehen gemäß (3.15) erneut Sauerstoffleerstellen und Elektronen zur Verfügung.



In der Literatur werden die genannten Beziehungen (3.10) - (3.13) vereinfacht, was für große Überspannungen ($\eta_i \gg R \cdot T / (n_i \cdot F)$) [100, S. 14]) gültig ist¹. Für das System $C_3H_6 + O_2$ würde sich die Butler-Volmer-Gleichung (3.10) für die Propen-Oxidation auf den anodischen Anteil $j_{C_3H_6,A}$ und für die Sauerstoff-Reduktion auf den kathodischen Anteil $j_{O_2,C}$ reduzieren:

$$j_{O_2,C} = -A_{O_2} \cdot y_{O_2}^{z_{O_2}} \cdot \exp\left(-n_{O_2} \cdot \alpha_{O_2,C} \cdot F \cdot \frac{E - E_{0,O_2}}{R \cdot T}\right) \quad (3.16)$$

$$j_{C_3H_6,A} = A_{C_3H_6} \cdot y_{C_3H_6}^{z_{C_3H_6}} \cdot \exp\left(n_{C_3H_6} \cdot \alpha_{C_3H_6,A} \cdot F \cdot \frac{E - E_{0,C_3H_6}}{R \cdot T}\right) \quad (3.17)$$

¹ Diese Vereinfachung kann getroffen werden, da die Exponentialfunktion für negative Argumente gegen 0 konvergiert. Je nach positiver oder negativer Überspannung fällt dann der kathodische oder anodische Anteil der Butler-Volmer-Gleichung nicht mehr ins Gewicht und kann vernachlässigt werden.

Zur weiteren Vereinfachung wird der Exponent des jeweiligen Stoffmengenanteils y_i als eine zunächst unbekannte Konstante Z_i angenommen, während sich die Austauschstromdichte $j_{0,i}$ auf die Potenz des Spezies-Stoffmengenanteils $y_i^{Z_i}$ multipliziert mit einem konstanten Faktor A_i vereinfacht [49]:

$$j_{0,i} \approx A_i \cdot y_i^{Z_i} \quad (3.18)$$

Der Netto-Strom an der Elektrode, der sich aus der Summe von (3.16) und (3.17) ergibt, verschwindet im Gleichgewicht:

$$j_{\text{O}_2, \text{C}} + j_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{A}} = 0 \quad (3.19)$$

An diesem Punkt bildet sich das Mischpotential E_m , wie es qualitativ in Abbildung 3.1 dargestellt ist.

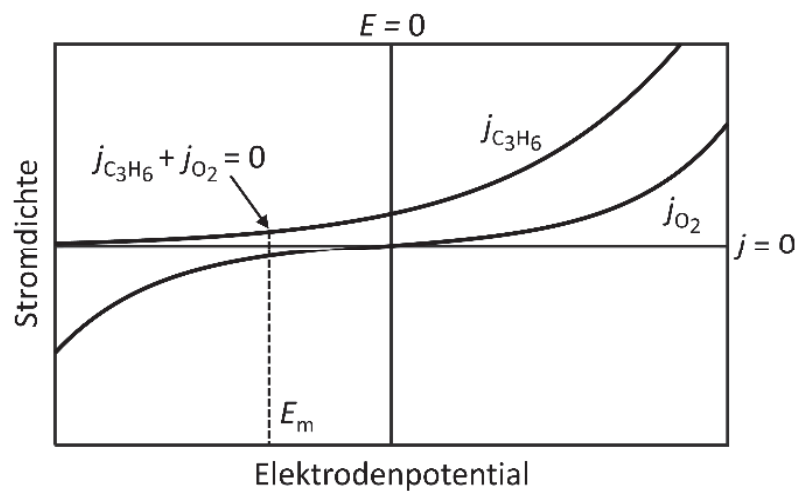


Abbildung 3.1: Qualitative Darstellung der Stromdichten für eine konkurrierende Propen- und Sauerstoff-Reaktion über dem Elektrodenpotential. Im Gleichgewicht verschwindet der Strom an der Elektrode, sodass die Stromdichten der beiden Reaktionen betragsmäßig gleich sind. Hier bildet sich das Mischpotential aus.

In diesem Schema ist sowohl der anodische sowie der kathodische Anteil der jeweils induzierten Stromdichte zu sehen. Für das Mischpotential, welches sich dort ergibt, ist jedoch nur der kathodische Anteil der Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion und der anodische Anteil der Stromdichte der C_3H_6 -Reaktion relevant. Werden die Gleichungen (3.16) und (3.17) in (3.19) eingesetzt, erhält man:

$$\frac{A_{\text{O}_2} \cdot y_{\text{O}_2}^{Z_{\text{O}_2}}}{A_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot y_{\text{C}_3\text{H}_6}^{Z_{\text{C}_3\text{H}_6}}} = \frac{\exp\left(n_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot \alpha_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{A}} \cdot F \cdot \frac{E_m - E_{0, \text{C}_3\text{H}_6}}{R \cdot T}\right)}{\exp\left(-n_{\text{O}_2} \cdot \alpha_{\text{O}_2, \text{C}} \cdot F \cdot \frac{E_m - E_{0, \text{O}_2}}{R \cdot T}\right)} \quad (3.20)$$

Wird der natürliche Logarithmus auf beiden Seiten der Gleichung gebildet, kann diese wie folgt aufgelöst werden:

$$\ln\left(\frac{A_{O_2}}{A_{C_3H_6}}\right) + \ln\left(\frac{y_{O_2}^{Z_{O_2}}}{y_{C_3H_6}^{Z_{C_3H_6}}}\right) \quad (3.21)$$

$$= \frac{F}{R \cdot T} \cdot [n_{C_3H_6} \cdot \alpha_{C_3H_6,A} \cdot (E_m - E_{0,C_3H_6}) + n_{O_2} \cdot \alpha_{O_2,C} \cdot (E_m - E_{0,O_2})]$$

Anhand dieser Beziehung kann nach dem gemischten Elektrodenpotential E_m aufgelöst werden:

$$E_m = B_1 + B_2 \cdot (Z_{C_3H_6} \cdot \ln y_{C_3H_6} - Z_{O_2} \cdot \ln y_{O_2}) \quad (3.22)$$

Die beiden Konstanten B_1 und B_2 werden wie folgt substituiert:

$$B_1 = B_2 \cdot \ln\left(\frac{A_{O_2}}{A_{C_3H_6}}\right) + \frac{n_{O_2} \cdot \alpha_{O_2,C} \cdot E_{0,O_2} + n_{C_3H_6} \cdot \alpha_{C_3H_6,A} \cdot E_{0,C_3H_6}}{n_{O_2} \cdot \alpha_{O_2,C} + n_{C_3H_6} \cdot \alpha_{C_3H_6,A}} \quad (3.23)$$

$$B_2 = \frac{R \cdot T}{F \cdot (n_{O_2} \cdot \alpha_{O_2,C} + n_{C_3H_6} \cdot \alpha_{C_3H_6,A})} \quad (3.24)$$

Werden zwei Elektroden WE und RE verwendet, berechnet sich das Sensorsignal U_s gemäß (3.25).

$$U_s = E_{m,WE} - E_{m,RE} \quad (3.25)$$

Wird schließlich der Sensor einer Referenzatmosphäre konstanter Zusammensetzung ausgesetzt, erhöht sich das Sensorsignal U_s laut (3.22) logarithmisch mit dem Analyt-Stoffmengenanteil y_i .

3.3 Erweiterung der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie

3.3.1 Verwendung von zwei ideal gleichen Elektroden

Im Folgenden wird als Beispiel ein Sensorsystem verwendet, in dem zwei Elektroden gleichen Materials zum Einsatz kommen. Sind diese bezüglich ihrer Geometrie und Morphologie vollständig identisch, sind die Parameter B_2 und B_1 für die RE und die WE gleich. Dann ergibt sich, bei gleicher Temperatur und gleichem Sauerstoffanteil, unter Einsetzen von (3.22) in (3.25) der Zusammenhang in (3.26). Die Parameter B_2 und $Z_{C_3H_6}$ werden durch B_3 gemäß Gleichung (3.27) substituiert.

$$U_s = B_3 \cdot \ln \frac{y_{C_3H_6,WE}}{y_{C_3H_6,RE}} \quad (3.26)$$

$$B_3 = B_2 \cdot Z_{C_3H_6} \quad (3.27)$$

Beide Elektroden werden dem Analyten ausgesetzt, wobei dessen Stoffmengenanteil an der RE und WE nicht gleich sein muss. Dann ermöglicht dieser Zusammenhang

theoretisch die Applikation eines Sensors zur Analyse von Systemen, in denen allein das Verhältnis zweier Gaskomponenten von Interesse ist. Als Beispiel könnte hier die Bestimmung des Umsatzes eines Katalysators genannt werden. Der Umsatz wird durch das Verhältnis einer Gasspezies vor und nach Katalysator ausgedrückt. Da das Sensorsignal laut (3.26) im untersuchten System nur vom Verhältnis der Stoffmengenanteile abhängig ist, würde das Sensorsignal daher nur vom Umsatz des Katalysators bestimmt werden. Mit einem geeigneten Aufbau lässt sich nach diesem Prinzip ein Sensor darstellen, der direkt den Umsatz eines Katalysators anzeigt (siehe z.B. [101-103]). In Anhang A ist eine Beispielmessung hierfür gezeigt. Laut (3.26) ist das Signal dann unendlich hoch, wenn ein vollständiger Katalysator-Umsatz stattfindet ($y_{WE} = 0$). So könnten gerade hohe Umsätze bzw. kleine Analyt-Stoffmengenanteile präzise aufgelöst werden.

3.3.2 Verwendung zweier nicht ideal gleichen Elektroden

Würde sich die Reaktionskinetik, zum Beispiel bemessen an den Faktoren A_i der beiden Elektroden, aufgrund unterschiedlicher Morphologie unterscheiden, so ließe sich anhand (3.23) eine Offset-Spannung U_{off} bestimmen:

$$U_{\text{off}} = B_{1,WE} - B_{1,RE} \quad (3.28)$$

Die berechnete Sensorspannung aus (3.26) würde sich dann gemäß (3.29) ändern zu:

$$U_S = B_3 \cdot \ln \frac{y_{C_3H_6,WE}}{y_{C_3H_6,RE}} + U_{\text{off}} \quad (3.29)$$

Wie bereits erwähnt, gilt dieser Zusammenhang vor allem bei großen Überspannungen, welche sich zum Beispiel für ausreichend große Analyt-Stoffmengenanteile ergeben. Wie bereits in [104] gezeigt, muss für kleine Überspannungen die Berechnung angepasst werden. Kleine Überspannungen ergeben sich, wenn der Analyt-Stoffmengenanteil einen kritischen Wert unterschreitet. Dann müssen die vereinfachten Zusammenhänge für die Stromdichten aus (3.16) und (3.17) durch die vollständige Butler-Volmer-Beziehung ersetzt werden.

3.3.3 Grenzfälle der Mischpotential-Theorie

Für den Grenzfall eines sehr kleinen Propenanteils an der Arbeitselektrode würde das Sensorsignal, der Vereinfachung (3.29) nach, einen unendlich großen Wert annehmen. Allerdings ist die Annahme, dass nur der kathodische Anteil zur Berechnung der Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion verwendet werden kann, hier ungültig. Tatsächlich muss hier aufgrund der geringen Überspannungen auch der anodische Anteil berücksichtigt werden, da die Vereinfachungen in (3.16) und (3.17) bei großen Überspannungen (siehe Kapitel 3.2 auf S. 12) nicht mehr gültig sind. Weiterhin wird für sehr kleine Propenanteile

an der Arbeitselektrode die Stromdichte der Propen-Reaktion vernachlässigbar klein, wobei aus Gleichung (3.19) folgt, dass die Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion gleich Null sein muss. Dieser Zustand wird erreicht, wenn das Elektrodenpotential dem Gleichgewichtspotential entspricht. Das Mischpotential an der Arbeitselektrode wird in diesem Grenzfall gleich dem Gleichgewichtspotential der Sauerstoff-Umwandlung zu den Oxidionen:

$$y_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{WE}} \approx 0 \Rightarrow E_{\text{m, WE}} = E_{0, \text{O}_2} \quad (3.30)$$

Das Sensorsignal hängt dann nicht länger nur von dem Verhältnis der Stoffmengenanteile an Arbeits- und Referenzelektrode ab, wie in Gleichung (3.29) beschrieben, sondern von der Gasmischung an der Referenzelektrode:

$$y_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{WE}} \approx 0 \Rightarrow U_{\text{S, max}} = E_{0, \text{O}_2} - B_{1, \text{RE}} - B_2 \cdot \ln \left(\frac{y_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{RE}}^{z_{\text{C}_3\text{H}_6}}}{y_{\text{O}_2, \text{RE}}^{z_{\text{O}_2}}} \right) \quad (3.31)$$

Um auch den Bereich nahe des Grenzfalles zu berechnen, müssten die Mischpotentiale jeweils mit den Stromdichten für anodischen und kathodischen Anteil berechnet werden, wie es in der vollständigen Butler-Volmer-Gleichung (3.10) gezeigt wird. In diesem Übergangsbereich wird sich schließlich auch eine andere Empfindlichkeit der Elektrode einstellen, wie es in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt ist.

Für kleine Analytanteile ist die induzierte Stromdichte so klein, dass keine Potentialänderung gegenüber des Gleichgewichtspotentials der Sauerstoff-Reaktion (3.14) messbar ist. Die Empfindlichkeit ist in diesem Bereich null. Ist der Analytanteil groß genug, um eine Potentialänderung bestimmen zu können, wird das Mischpotential aus den konkurrierenden Reaktionen von O_2 (3.14) und C_3H_6 (3.15) gebildet. Da der induzierte Strom durch die Oxidation des Analyten (3.15) jedoch noch gering ist, ist auch die Überspannung vergleichsweise klein. Daher müssen sich hier korrekterweise zur Berechnung des Mischpotentials die Stromdichten berechnet mit der vollständigen Butler-Volmer-Gleichung (3.10) aufheben. Die sonst in der Literatur verwendete Vereinfachung aus Gleichung (3.19) berücksichtigt nicht den anodischen Anteil der Sauerstoff-Reaktion bzw. den kathodischen Anteil der Analyt-Reaktion. Die Empfindlichkeit ist für geringe Konzentrationen daher kleiner, als es für den Bereich von vergleichsweise hohem Stoffmengenanteil der Fall ist. Bei letzterem ist die Vereinfachung, dass jeweils nur der anodische Anteil der Analyt-Oxidation bzw. kathodische Anteil der Sauerstoff-Reduktion relevant ist, gültig.

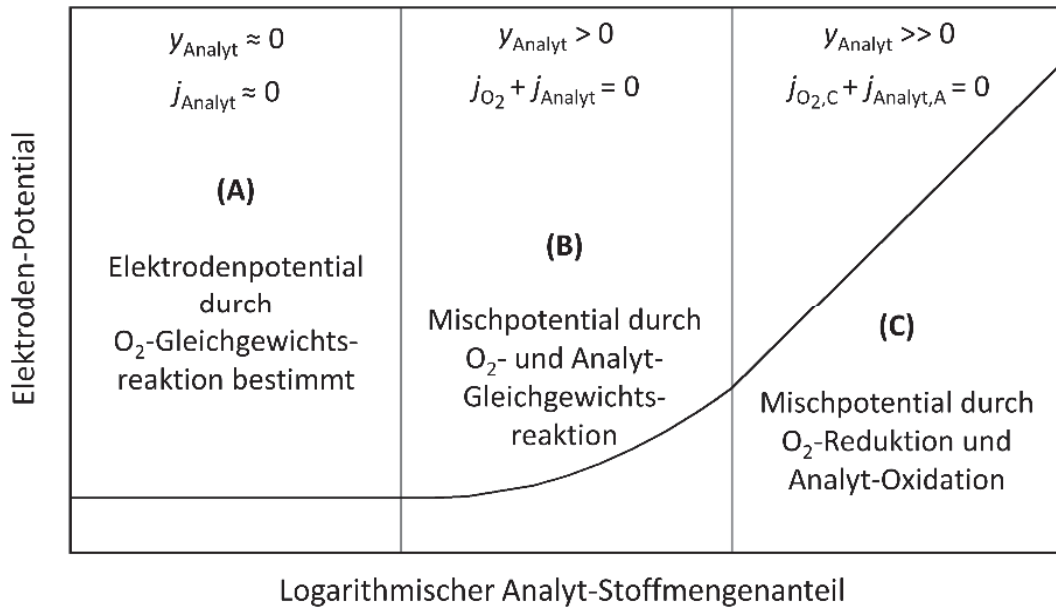


Abbildung 3.2: Schema der Bereiche unterschiedlicher Elektroden-Empfindlichkeit über dem Stoffmengenanteil des Analyten. Im Bereich sehr kleiner Analytanteile (A) entspricht das Elektrodenpotential dem Gleichgewichtspotential der Sauerstoff-Reaktion (3.14). Im Bereich (B) muss jeweils sowohl der anodische als auch der kathodische Anteil der Butler-Volmer-Gleichung zur Berechnung des Mischpotentials für die beiden konkurrierenden Reaktionen herangezogen werden, da die Überspannung noch vergleichsweise gering ist. Für höhere Stoffmengenanteile im Bereich (C) ist der durch den Analyten induzierte Strom hoch genug, sodass das Mischpotential, wie häufig in der Literatur beschrieben, nur durch den kathodischen Anteil der Sauerstoff-Reduktion sowie den anodischen Anteil der Analyt-Oxidation beschrieben werden kann.

3.3.4 Mischpotential in Gemischen mit mehreren Analyten

Es wird nun ein Gemisch mit mehreren Analyten betrachtet. Als Beispiel wird eine Atmosphäre, die C_3H_6 , CO und O_2 enthält, angenommen. Vereinfacht wird auch hier vorausgesetzt, dass für den Ladungsträgeraustausch der Wechselwirkung von CO nur der anodische Anteil relevant ist. Das Mischpotential bildet sich im Gleichgewicht analog zu Gleichung (3.19), wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$j_{\text{O}_2, \text{C}} + j_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{A}} + j_{\text{CO}, \text{A}} = 0 \quad (3.32)$$

In Abbildung 3.3 ist diese Bedingung anhand einer qualitativen Darstellung der einzelnen Stromdichten veranschaulicht. Hierbei wird angenommen, dass der mittlere Strombetrag der CO-Kurve geringer gegenüber dem der C₃H₆-Kurve ist. Dies könnte laut Gleichung (3.12) aufgrund eines geringeren Stoffmengenanteils oder einer langsameren Reaktionskinetik von CO verglichen mit C₃H₆ der Fall sein. Wäre nur CO und O₂ im Gemisch ergäbe sich das Mischpotential $E_{m,1}$. Analog dazu ergibt sich im Gemisch C₃H₆ und O₂ das Mischpotential $E_{m,2}$. Aufgrund des geringeren mittleren Strombetrags der Stromdichte der CO-Reaktion, ist

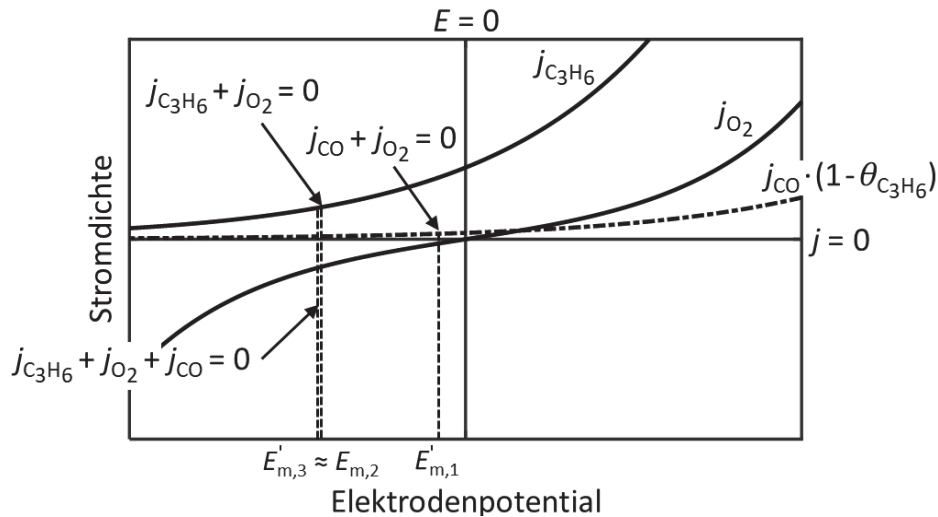


Abbildung 3.4: Qualitative Darstellung der Stromdichten für eine konkurrierende Propen-, Kohlenmonoxid- und Sauerstoff-Reaktion über dem Elektrodenpotential. Im Vergleich zu Abbildung 3.3 ist die Stromdichte der Kohlenmonoxid-Reaktion jedoch aufgrund der mit Propen besetzten Reaktionsplätze $\theta_{\text{C}_3\text{H}_6}$ der Elektrode reduziert. Die gestrichelten Linien zeigen das Mischpotential für das Gemisch $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CO} + \text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ und $\text{CO} + \text{O}_2$.

reduziert, ist kein Unterschied mehr zwischen $E_{m,2}$ und $E'_{m,3}$ feststellbar. Dies ist der Fall im Beispiel in Abbildung 3.4. Schließlich ist das Mischpotential im Gemisch $C_3H_6 + CO + O_2$ genauso groß wie im Gemisch $C_3H_6 + O_2$ (also ohne CO). Dies bedeutet, dass aufgrund der Adsorptionsmechanismen der Einfluss weiterer Analyten auf das Mischpotential eine untergeordnete Rolle spielt. Hierfür muss die Affinität der Elektrode gegenüber dem ersten Analyten (hier C_3H_6) am höchsten sein. Außerdem sollte die Menge dieses Analyten einen so hohen Wert haben, dass so viele Reaktionsplätze besetzt werden, dass der zweite Analyt nicht mehr vollständig adsorbieren kann. Es sollte beachtet werden, dass die Stromdichte der C_3H_6 -Reaktion womöglich auch durch die Besetzung von Adsorptionsplätzen mit CO reduziert ist. Ebenso könnte die Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion aufgrund begrenzter Reaktionsplätze bei hoher Analytkonzentration reduziert sein. Theoretisch müsste dann die Besetzung der Adsorptionsplätze für alle Gaskomponenten berücksichtigt werden. Die Berechnung des Mischpotentials unter Berücksichtigung der Adsorptionskinetik wird vor allem komplexer, wenn sich die Konzentration der Analyten stark ändert. Im beschriebenen Beispiel mit den Analyten CO und C_3H_6 könnte der zunächst vernachlässigte Einfluss der Stromdichte der CO-Reaktion nicht mehr gültig sein, wenn der C_3H_6 -Anteil geringer wird. Es stehen dann wieder genug Reaktionsplätze für CO zur Verfügung. Die Anzahl der mit Propen besetzten Reaktionsplätze sinkt und die durch CO induzierte Stromdichte steigt.

3.4 Stand der Forschung

Die Arbeiten größter Bekanntheit stammen von der Forschergruppe um Miura, mit einer der ersten Arbeiten zur CO- und H₂-Detektion [85] bis hin zu oft zitierten Review-Artikeln zur Mischpotential-Sensorik [40,105]. Umfassende Untersuchungen wurden der Charakterisierung von Elektrodenmaterialien bezüglich ihrer Empfindlichkeit gegenüber (unter anderem) NO_x [60,106], CO [107,108] oder C₃H₆ [71,82] gewidmet. Weitere Arbeiten behandelten zum Beispiel, inwiefern die Zugabe von Edelmetallen die Empfindlichkeit und Selektivität ausgewählter Elektrodenmaterialien verbessert. So kann die Zugabe von Gold (Au) die Empfindlichkeit von Kobalt- und Indium-Oxiden gegenüber CO [109] oder die Selektivität von Nickel-Oxiden (NiO) gegenüber Propen optimieren [71]. Experimentelle Studien zum Einfluss der Elektrodendicke zeigten, inwiefern die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion das Sensorsignal beeinflussen kann [53]. In [110] wurde gezeigt, wie die Stabilität von einer Zinkchromit (ZnCr₂O₄)-Elektrode durch Zugabe von YSZ deutlich verbessert wird. In dem dort untersuchten Zeitraum von über einem Monat gab es praktisch keine Signaleinbußen.

Weitere bekannte Arbeitsgruppen, oftmals auch in Zusammenarbeit mit Miura, werden durch Fergus [45,52], Park [19,46] oder Elumalai [44,83] geleitet. Neue Arbeiten finden sich unter anderem von der Gruppe um Lu [89,90], zuvor ebenfalls in der Gruppe um Miura. Speziell für den Automobil-Bereich sind Arbeiten von Brosha, Mukundan und Garzon [41,42], Moos [75,101] oder Viricelle [43,111] zu nennen. Deutsche Forschergruppen werden vor allem durch Zosel und Guth repräsentiert [51], wobei Mischpotential-Sensoren bezüglich der Detektion von HC [112-114] und H₂ [58] untersucht, aber auch detailliertere Betrachtungen zu den Mechanismen in Gemischen [87] oder den Ansprechzeiten [115] von Mischpotential-Sensoren vorgenommen wurden.

Auch wenn die genannten Arbeiten wichtige Erkenntnisse zur Theorie der Mischpotential-Sensorik liefern, sind modellhafte Beschreibungen eher selten. Javed et al. [88] zeigten in einem ersten Ansatz, wie über theoretische Betrachtungen die Zusammensetzung eines NO_x/NH₃/C₃H₈-Gemisches anhand des Sensorsignals abgeschätzt werden kann. Hierbei wurden zunächst anhand der gängigen Mischpotential-Theorie, wie sie in Kapitel 3.2 beschrieben ist, Gleichungen für die Abhängigkeit des Mischpotentials von den jeweiligen Gaskonzentrationen hergeleitet. Die nötigen Konstanten wurden dann durch Annäherung an umfangreiche Messreihen abgeschätzt.

Zhang et al. haben eine geschichtete Au/Pt-Elektrode untersucht [116], wobei ein Gradient des Goldanteils über der Dicke der Elektrode festgestellt wurde. Entsprechend veränderlich zeigten sich die Empfindlichkeit und die Selektivität der Elektrode gegenüber CO. In [117] wurde daher eine modellhafte Beschreibung der Mechanismen erstellt, die die

Mischpotential-Bildung nicht nur anhand der konkurrierenden Redox-Reaktionen, sondern zusätzlich die ortsabhängige Mischpotential-Bildung aufgrund der unterschiedlichen Materialien berücksichtigt.

Ein weiterer erster Ansatz zur mathematischen Beschreibung von potentiometrischen Gassensoren wurde von Zhuiykov [118] vorgestellt. Der Autor beschreibt einen Algorithmus, der die Auswahl eines geeigneten Gassensor-Prinzips basierend auf den vorliegenden Randbedingungen, wie Konzentrationsbereich und Temperatur, ermöglichen kann. Leider ging der Autor weniger darauf ein, welche Mechanismen im Einzelnen berücksichtigt wurden. Außerdem wurde nicht spezifiziert, wie und ob überhaupt elektrochemische oder reaktionskinetische Parameter bestimmt wurden. Zhuiykov verdeutlichte hingegen, dass die geometrischen Aspekte des Elektrodendesigns eine wichtige Rolle bei der Potentialbildung spielen. Entsprechend dieser Veröffentlichung muss auch die Reaktion in der Gasphase berücksichtigt werden. Vor allem aber wurde darauf hingewiesen, dass es bei der Mischpotential-Sensorik an stabilen und reproduzierbaren Messsystemen mangelt.

Ein sehr ähnlicher elektrochemischer Prozess wurde in der Literatur hingegen schon ausführlich beschrieben. Ein Mischpotential kann nämlich nicht nur aufgrund unterschiedlicher Gasreaktionen auftreten, sondern ebenso durch unterschiedliche Potential-Bildungsmechanismen in Material-Kombinationen. Dies ist der Fall in korrodierenden Materialien [119]. Das Mischpotential bildet sich hierbei gemäß (3.19) im Schnittpunkt der anodischen Metallauflösung und der kathodischen Abscheidung von Ionen aus dem jeweils umgebenden Medium. Für den Korrosions-Prozess gibt es bereits quantitative Beschreibungen der Vorgänge [120,121]. Daher sollte es prinzipiell möglich sein, ein Modell für die Mischpotential-Bildung an Gassensoren aufzustellen. Hierfür ist vor allem ein geeigneter Messaufbau nötig, um reproduzierbare Messungen zu gewährleisten.

Darüber hinaus existieren Arbeiten die Mischpotential-Sensoren behandeln, deren Verhalten nicht vollständig mit der Mischpotential-Theorie beschrieben werden kann. Zum Beispiel zeigten Di Bartolomeo et al. [91], dass zwei verschiedene Halbleiter-Elektrodenmaterialien im Halbzellen-Aufbau bei Messungen mit Luft als Referenz ein typisches Mischpotential-Verhalten aufwiesen. Wurde jedoch ein planarer Aufbau verwendet (detaillierte Beschreibungen der möglichen Aufbauten folgen im nächsten Abschnitt), sodass beide Elektroden dem analythaltigen Gemisch ausgesetzt waren, konnte die gemessene Sensorcharakteristik nicht länger durch Mischpotentiale erklärt werden. Hier wurde eine unterschiedliche elektrokatalytische Aktivität der Halbleiter als Begründung angegeben, wobei auch ein limitierender Faktor durch Ad- und Desorptions-Prozesse möglich wäre. Die Einflüsse der Besetzung der Reaktionsplätze der Elektrode, die nicht von der Mischpotential-Theorie berücksichtigt werden, wurden bereits von Williams

und McGeehin [122] vermutet. Bestätigt wurden die Grenzen der Mischpotential-Theorie durch Adsorptionsmechanismen auch in [92]. In einer modellhaften Beschreibung der Mischpotential-Bildung sollte die Besetzung der Reaktionsplätze und Chemisorption der Analyten daher ebenso untersucht werden.

3.5 Messaufbauten aus der Literatur

Zur Charakterisierung von Mischpotential-Sensoren werden sehr häufig Halbzellen verwendet. Dabei wird die WE der zu analysierenden Gasatmosphäre (z.B. synthetisches Rauchgas oder definierte Gasgemische mit Analyten in variablen Konzentrationen) ausgesetzt und die RE steht in Kontakt mit einer definierten Gasatmosphäre, wie feuchter Luft oder ähnlichem. Solche Anordnungen sind sehr hilfreich, um die Kinetik von Mischpotential-Elektroden zu untersuchen. Überwiegend werden drei Aufbauten verwendet, wobei die Auflistung gemäß der Schemata in Abbildung 3.5 vorgenommen wird:

a) Ein einseitig geschlossenes YSZ-Rohr mit der händisch in der Innenseite des Rohres angebrachten RE und einer auf der Spitze des Rohres aufgetragenen WE. Das einseitig geschlossene YSZ-Rohr erstreckt sich in ein mit Analytgas gespültes Gehäuse, das von außen erwärmt wird [42,55,72,75]. Dieser Aufbau hat sich bewährt, ist aber kompliziert und es ist nicht einfach, vor allem die innenliegende RE reproduzierbar herzustellen. Außerdem ist nur eine indirekte Beheizung möglich.

b) Ein anderer Ansatz verwendet scheibenförmiges YSZ mit darauf aufgebrachten Dünn- oder Dickschichtelektroden. Die Elektrodenfertigung ist nun einfach und kann zum Beispiel im Siebdruckverfahren erfolgen, dennoch müssen die beiden Gasräume durch hochtemperaturstabile Dichtungen, d.h. durch Glaskleber [42], porösen Steatit [56] oder speziellen Hochtemperatur-Klebern [75] voneinander getrennt sein. Die Gasräume werden zumeist durch Keramik-Zylinder aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder YSZ realisiert. Typischerweise wird die gesamte Anlage in einem Ofen erwärmt, wodurch der Aufbau besonders sperrig wird. Da auch die Wände des Gehäuses heiß sind, können Reaktionen des Analyten an der Wand des Gehäuses oft nicht vernachlässigt werden. Darüber hinaus ist eine zerstörungsfreie Demontage der Aufbauten meist nicht möglich.

c) Analog zu den Aufbauten in Abbildung 3.5b) können beidseitig Trägerrohre auf die YSZ-Scheibe gepresst oder geklebt werden. Diese Methodik wurde schon früh für Raumtemperatur-Messanordnungen verwendet [85]. Auch hier kann die Dichtung durch Glaskleber realisiert werden [123], wobei der Vorteil gleicher Strömungseigenschaften der beiden Atmosphären genutzt wird. Geschickter ist die Lösung durch Verpressen von Metall-Zylindern und der YSZ-Scheibe mit speziellen Hochtemperatur-Dichtungen [86]. Dies ermöglicht dann sogar eine zerstörungsfreie Demontage des Aufbaus. Trotz allem ist hier

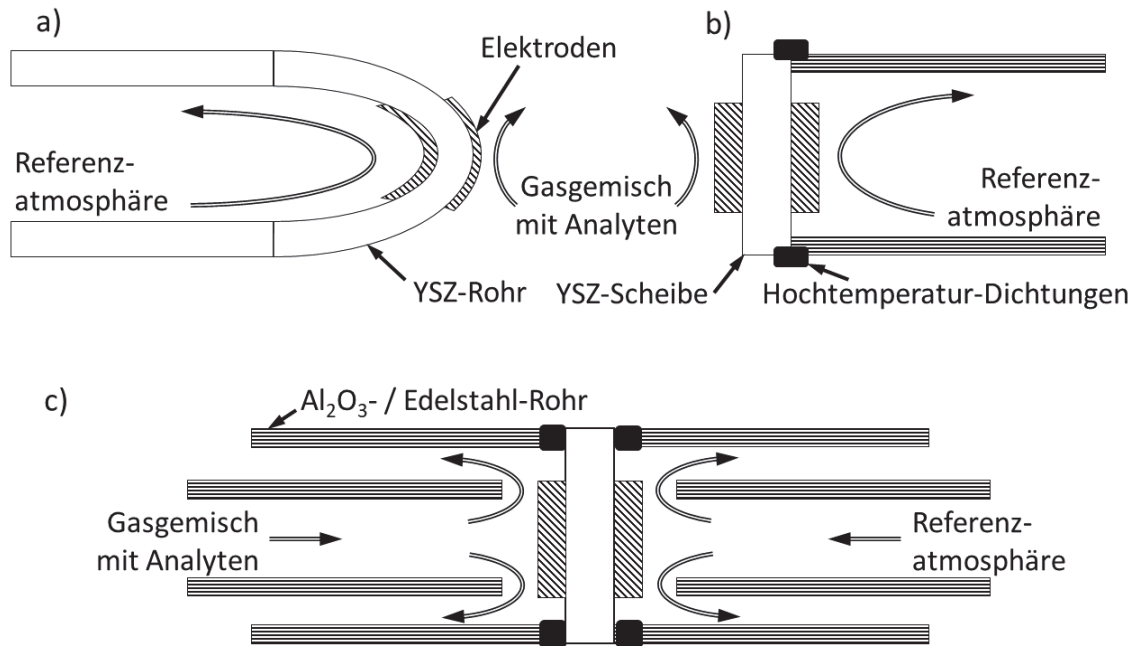


Abbildung 3.5: Schemata der Aufbauten aus der Literatur mit a) einseitig geschlossenen YSZ-Rohren, b) YSZ-Scheiben, die einseitig durch Hochtemperatur-Dichtungen mit einem Rohr verklebt oder verpresst sind und c) beidseitig mit Hochtemperatur-Dichtungen verpressten YSZ-Scheiben.

ein Ofen zur Regelung der Temperatur nötig und heiße Wände der Gehäuse können die Gemisch-Zusammensetzung beeinflussen.

Die genannten Anordnungen der Halbzellen weisen weiterhin Nachteile bezüglich der elektrischen Kontaktierung auf. Diese muss, ebenso wie die Dichtung der Gase, beständig gegenüber den hohen Temperaturen sein. Einfache Verbindungstechnik, wie zum Beispiel Löten, ist hierbei nicht möglich. Außerdem befinden sich die Kontaktstelle und der verwendete Metall-Draht im Gasgemisch. Eine Reaktion der Gasphase mit den heißen Metallen ist auch hier nicht auszuschließen. Für die sperrigen Aufbauten sind des Weiteren lange Gaswege nötig, wobei die daraus resultierende Totzeit vor allem für dynamische Betrachtungen nachteilig ist.

Nicht genannt sind planare Sensorbauteile. Das Sensorsignal aus (3.25) bildet sich bei diesen Aufbauten nicht anhand der verschiedenen Analyt-Konzentrationen, stattdessen anhand der unterschiedlichen Mischpotentiale an verschiedenen Elektrodenmaterialien bei jeweils gleicher Analyt-Konzentration. Da die beiden Elektroden derselben Atmosphäre ausgesetzt werden, können sie auf ein längliches Keramik-Substrat aufgebracht werden, welches in das zu untersuchende Gemisch ragt. Diese Sensorbauteile können dann mit integrierten Heizelementen ausgestattet werden, wobei die elektrische Kontaktierung und Abdichtung in kalten Bereichen ausgeführt werden kann [41,58,115]. Durch Aufbau in Mehrlagen-Technik ist weiterhin eine reproduzierbare Herstellung gewährleistet. Da eine

getrennte Charakterisierung der Elektroden dabei erschwert ist, werden diese Aufbauten in der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet.

Um das Mischpotential-System hinreichend genau zu charakterisieren und daraus quantitative Beschreibungen der Mechanismen abzuleiten, sind reproduzierbare Messungen unerlässlich. Um dies zu gewährleisten, ist es daher nötig, einen neuartigen Aufbau zu entwickeln, der die Vorteile aus Halbzellen- und Planar-Anordnung verbindet.

4 Entwicklung eines neuartigen Aufbaus für Mischpotential-Sensoren

Um reproduzierbare Messungen zu gewährleisten, muss ein Aufbau gefunden werden, der durch die Nachteile, die in der Literatur beschriebenen Anordnungen, nicht die Untersuchungen der Mischpotential-Sensoren beeinträchtigt. In diesem Kapitel wird daher die Entwicklung eines neuartigen Messaufbaus beschrieben, wobei zunächst das dazugehörige Konzept vorgestellt wird. Mittels Berechnungen soll die Dimensionierung des Aufbaus abgeschätzt und anschließend in praktischen Versuchen validiert werden. Schließlich wird ein geeignetes Sensordesign und -gehäuse angefertigt.

4.1 Schema für einen neuartigen Aufbau

Für die Charakterisierung der Vorgänge an Mischpotential-Elektroden ist ein Halbzellen-Aufbau nötig, um eine Elektrode stets anhand einer definierten Referenz bewerten zu können. In Kapitel 3.5 werden jedoch einige Nachteile beschrieben, die reproduzierbare Messungen erschweren. Dabei sind die indirekte Beheizung, die erforderliche Hochtemperaturabdichtung und die langen Gaswege zu nennen, und dass die Aufbauten kaum, zumindest nicht ohne die Zerstörung einzelner Komponenten, demontiert werden können. Daher soll die Basis eines neuartigen Aufbaus eine eigenbeheizte, planare YSZ-Scheibe sein. Diese wird in ihrer Mitte, wo später die Elektroden platziert sind, auf eine Betriebstemperatur von mindestens 500 °C erwärmt. Die Temperatur am Rand der Scheibe ist jedoch niedrig genug, um dort Niedertemperatur-Dichtungen in Form von herkömmlichen Polymer-O-Ringen zu platzieren. Ein solcher Aufbau ermöglicht nicht nur eine Miniaturisierung des Messaufbaus mit Peripherie, sondern auch einen unkomplizierten Probenwechsel. Sämtliche Kontaktierung findet außerhalb der Gasräume statt und prinzipiell kann mehr als eine Elektrode gleichzeitig untersucht werden.

Der Aufbau der Sensorscheibe ist in Abbildung 4.1a) dargestellt. Die Sensorscheibe wird in Hochtemperatur-Mehrlagenkeramik (HTCC)-Technologie gefertigt. Mit diesem Verfahren, das bereits für planare Lambdasonden und NO_x-Sensoren [7,18,21] etabliert ist, kann in einem einzigen Sinterschritt eine funktionelle Einheit aus mehreren Schichten hergestellt werden, die auch der rauen Umgebung in Automobilabgasen standhält. Jede einzelne Schicht besteht aus kreisförmigen YSZ-Grünfolien, auf denen die

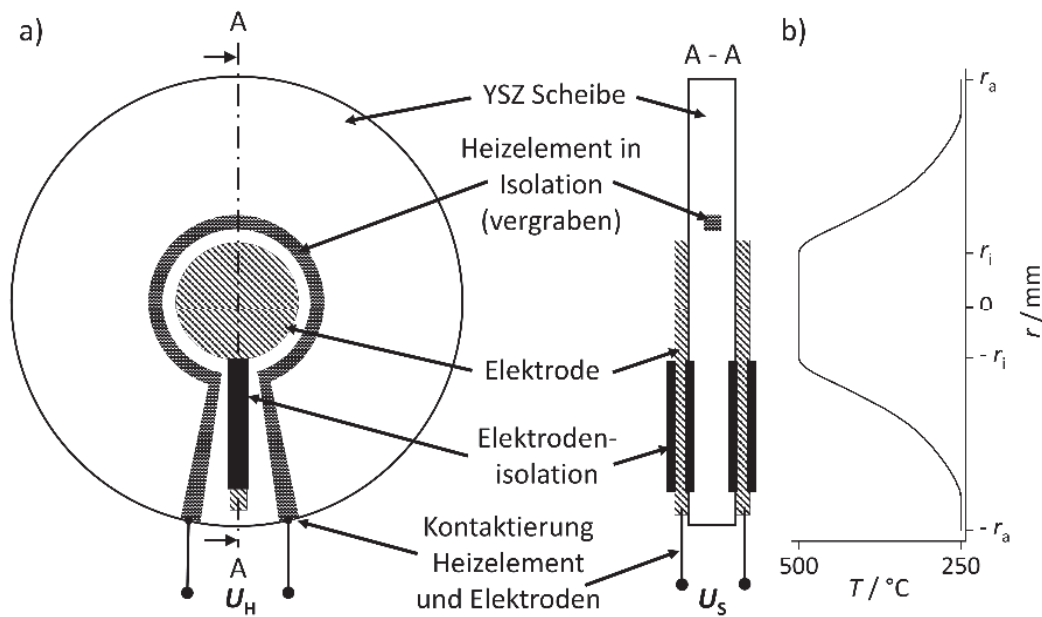


Abbildung 4.1: a) Schema des Aufbaus des Sensorbauteils. Die Grundaufbau besteht aus einer YSZ-Scheibe mit zwei zentral platzierten Elektroden auf beiden Oberflächen. Ein Pt-Heizelement, eingebettet in einer Al₂O₃-Isolation, ist mittig in der Scheibe vergraben. Dieses wird durch Anlegen einer Spannung U_H erwärmt. Das Sensorsignal U_S wird aus der gemessenen Potentialdifferenz zwischen den Elektroden abgeleitet. b) Gewünschte (ideale) Temperaturverteilung entlang des Radius der Scheibe.

Funktionseinheiten Heizelement, Elektroden und Isolationen durch Siebdruck-Verfahren aufgebracht sind. Es ist mit dieser Herstellungsmethode außerdem möglich, das Heizelement in einer Isolation einzubetten, um einen direkten Kontakt mit dem YSZ zu vermeiden. Dies ist nötig, um sogenanntes „elektrochemisches Blackening“ zu vermeiden, welches die ionische Leitfähigkeit der YSZ-Keramik einschränken kann [124]. Darüber hinaus wird das Heizelement mittig (zwischen den Elektroden) in der Keramik vergraben, sodass die gleiche Temperatur an den beiden Elektroden gesichert ist. Der Kontakt von Heizelement zur Gasphase ist ebenso ausgeschlossen. Die Zuleitungen der Elektroden werden ebenfalls isoliert, damit die Gasgemische nur mit der homogen beheizten Elektrode in der Mitte der Scheibe in Kontakt treten. Weiterhin kann die Isolation eine Interaktion der Zuleitung mit dem Elektrolyten ausgeschlossen werden. Weitere Details zur Herstellung sind im Kapitel „Design und Herstellung des neuartigen Aufbaus“ beschrieben.

Das angestrebte (ideale) Temperaturprofil entlang der YSZ-Scheibe ist in Abbildung 4.1b) dargestellt. Die Zone hoher Temperaturen, in der die Elektroden platziert sind, befindet sich in der Mitte der Scheibe. Innerhalb des inneren Radius r_i sollte die Temperatur so homogen wie möglich sein, während in einem schmalen Band am äußeren Rand (r_a) die Temperatur unter 250°C liegen sollte, um dort Kunststoffdichtungen ohne thermische Schädigung aufpressen zu können. Aufgrund der relativ geringen Wärmeleitfähigkeit von

YSZ von ca. $2,5 \text{ W/mK}$ [125], kann diese Anforderung erfüllt werden, wenn der Durchmesser der Scheibe groß genug ist. Dennoch kann dieser hohe Temperaturgradient zu einer hohen thermischen Belastung und damit zum Versagen des Bauteils führen. Daher sollten Finite-Elemente-Simulationen klären, wie das angestrebte Design zu dimensionieren ist (siehe Kapitel 4.2 auf S. 28).

In Abbildung 4.2 ist ein Schema des angestrebten Gesamtaufbaus dargestellt. Dem Sensorbauteil werden Gehäuse zur Strömungsführung hinzugefügt. Diese können z.B. aus Polyetheretherketon (PEEK) gefertigt werden, da es die nötige thermische und chemische Stabilität aufweist [126-128]. Zwischen den Gehäusen und dem Sensor werden O-Ringe platziert, sodass der Aufbau gasdicht verpresst werden kann. Schließlich werden zwei Halbzellen gebildet, die im Folgenden als 1. Halbzelle (1HZ), welche die RE enthält, und 2. Halbzelle (2HZ), in welcher sich die WE befindet, bezeichnet werden. Der Durchmesser der O-Ringe ist geringer als der der Scheibe, sodass die elektrische Kontaktierung außerhalb der Gasräume durchgeführt werden kann. Bevor das Gehäuse ausgelegt wird, müssen jedoch die Maße der Sensorscheibe festgelegt werden. Damit die thermische Beanspruchung auf ein Minimum reduziert wird, werden zunächst Berechnungen zur Dimensionierung des Bauteils vorgenommen.

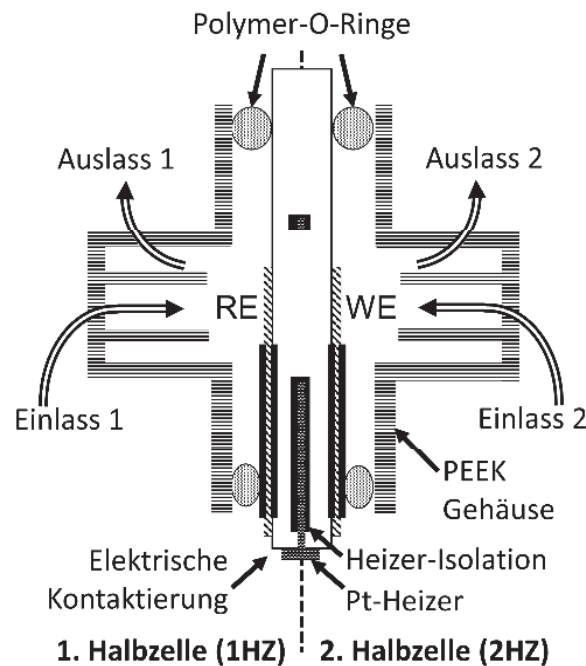


Abbildung 4.2: Schema der Seitenansicht des Messaufbaus zum Vergleichen zweier Gasatmosphären. Auf jede Seite des Sensors wird ein PEEK-Gehäuse und eine Polymerdichtung (O-Ring) gedrückt um die Gase zu trennen, während sie noch durch den ionenleitenden Elektrolyten verbunden sind. Die Sensorvorrichtung kann von außen elektrisch verbunden werden. Schließlich entstehen zwei Halbzellen.

4.2 FE-Modell zur Dimensionierung

Die implementierte Geometrie ist in Abbildung 4.3 zu sehen und wird mit COMSOL Multiphysics® simuliert. Zur ersten Vereinfachung wird die Platzierung des Heizelements und dessen Isolationsschicht auf der Oberfläche der YSZ-Scheibe angenommen. Die Leiterbahnen für das Heizelement werden mit den Eigenschaften von Pt modelliert, während für die Isolationsschicht Al_2O_3 verwendet wird. Diese Materialien sollen später aufgrund ihrer Beständigkeit auch im rauen Abgas verwendet werden [21]. Für die Wärmeübertragung wird an den Bauteil-Rändern freie Konvektion angenommen. Wärmeverluste durch Strahlung werden vernachlässigt. Durch Anlegen einer bestimmten elektrischen Spannung U_H an die Leiterbahnen und Berechnung des Stroms wird die von der Heizung erzeugte Leistung (Joule'sche Wärme) definiert. Im Modell wird daraus die Verteilung der Temperatur T berechnet, wodurch wiederum die thermische Ausdehnung des Bauteils abgeleitet wird. Daraus wird die induzierte thermische Belastung berechnet und dazu verwendet, verschiedene Sensorausführungen hinsichtlich ihrer mechanischen Spannung σ_{NH} zu vergleichen. Daher werden mehrere geometrische Parameter variiert, um ihren Einfluss auf die Temperaturverteilung und die induzierte thermische Belastung zu untersuchen. Die zur Auslegung des Bauteils verwendeten Parameter und Gleichungen sind in Anhang B und in Tabelle F.1 im Anhang F zusammengefasst.

Abbildung 4.4a) zeigt die berechnete Temperaturverteilung entlang der Auswertelinie (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 4.3). Der variierte Parameter ist hierbei der äußere Scheibenradius r_a entsprechend Abbildung 4.1b). Die Temperatur innerhalb des inneren

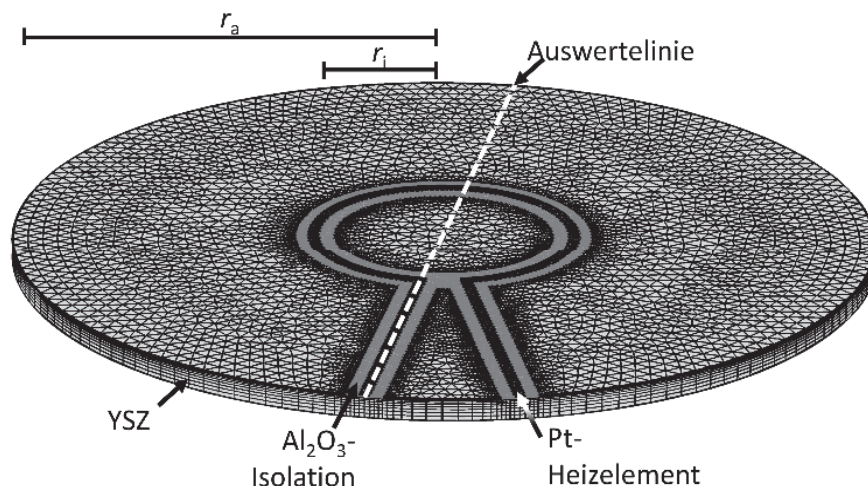


Abbildung 4.3: Implementierte Geometrie zur Abschätzung der Bauteil-Dimension. Für die Simulation werden Heizelement und dazugehörige Isolation nicht im YSZ vergraben, sondern auf dessen Oberfläche platziert. An der gestrichelten Geraden werden Temperatur und mechanische Spannungen ausgewertet. Das verwendete Netz wird anhand der kritischen Stellen in Richtung des Heizelements und der Isolation mit höherer Diskretisierung an deren Oberfläche aufgebaut.

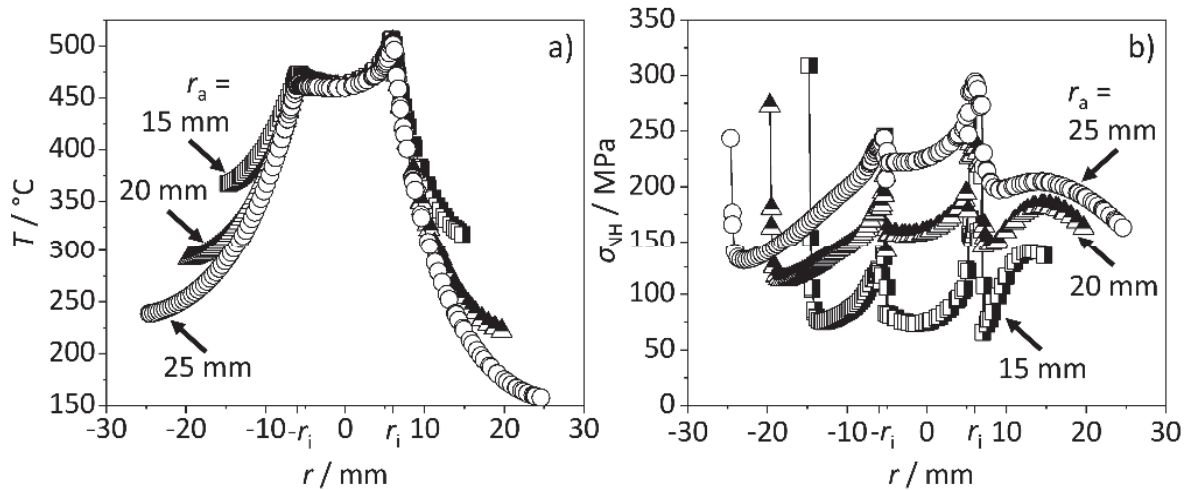


Abbildung 4.4: a) Berechnete Temperaturverteilung und b) mechanische Vergleichsspannung nach der Normalspannungshypothese, die auf der Auswertelinie (siehe Abbildung 4.3) bei Variation des Außenradius r_a (mit $r_i = 6$ mm) berechnet wird. Die Temperaturdifferenz zwischen Außen- und Innenradius und das Niveau der thermischen Belastung nehmen mit r_a zu.

Radius r_i gilt als homogen genug für diesen ersten Aufbau und wäre ausreichend, um die Reaktionskinetik der Elektrode zu untersuchen. Um die Symmetrie der Temperaturverteilung zu verbessern, muss die Geometrie der Zuleitungen angepasst werden.

Weiterhin zeigt die Berechnung, dass ein vergrößerter Scheibendurchmesser, aufgrund des höheren Wärmeverlustes durch die vergrößerte Oberfläche, eine geringere Temperatur am äußeren Scheibenrand zur Folge haben würde. Ein analoges Ergebnis zeigt sich bei der Reduzierung des Heizer- bzw. Innenradius r_i . Im Hinblick auf eine möglichst niedrige Randtemperatur sollte daher das Verhältnis von Außenradius zu Innenradius r_a / r_i so hoch wie möglich sein. Eine niedrigere Temperatur am Außenradius kann auch bei der Reduzierung der Scheibendicke erreicht werden, da die übertragene Wärme proportional zur Querschnittsfläche ansteigt [129, S. 266]. Dadurch würde sich jedoch ebenfalls der Temperaturgradient im Bereich der Elektroden leicht erhöhen, was im Widerspruch zu der angestrebten homogenen Temperatur an den Elektroden steht.

Da hohe Temperaturgradienten innerhalb eines Werkstoffes in einer hohen mechanischen Belastung resultieren, wird zur Bewertung der Festigkeit die Vergleichsspannung nach der Normalspannungshypothese² (NH) berechnet und in Abbildung 4.4b) dargestellt. Bei Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen r_i und r_a ,

² Laut dieser Modellvorstellung tritt ein spröder Bruch ein, sobald eine der Normalspannungen die Trennfestigkeit des Materials überschritten hat [130]. Diese Festigkeitshypothese wird daher oft für Materialien, die vor dem Versagen kein Fließen aufweisen, eingesetzt und auch hier für die Keramik verwendet.

steigt auch das durchschnittliche Spannungsniveau. Ein solches Verhalten wird auch bei der Variation anderer geometrischer Parameter gefunden, die den Temperaturgradienten beeinflussen, wie z.B. die Scheibendicke oder der Innenradius. Nun könnte man davon ausgehen, dass, sollte die Bruchfestigkeit des Bauteils beim Beheizen überschritten werden, schlichtweg die Temperaturdifferenz entlang des Radius reduziert werden muss, indem beispielsweise der Scheibendurchmesser reduziert wird. Unter Berücksichtigung der Spannungsspitze am Ende der Zuleitungen (jeweils links in Abbildung 4.4b) kann jedoch ein geringeres Verhältnis r_a / r_i die maximal induzierte thermische Belastung sogar erhöhen. Eine Entstehung solcher Spannungsspitzen ist durch Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien erklärbar. Die Ausdehnung beim Aufheizen wird durch das Material mit dem größten Massenanteil bestimmt. Mit anderen Worten folgt die Al_2O_3 -Isolation der Expansion von YSZ. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient von Al_2O_3 im Vergleich zu YSZ niedriger ist, dehnt sich Al_2O_3 stärker aus, als es sich bei der aktuellen Temperatur "natürlich" ausdehnen würde. Schließlich erzeugt dieser Mechanismus eine zusätzliche thermische Belastung durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung. Die Spannungsspitze ist am Ende der Zuleitung (jeweils links in Abbildung 4.4b) besonders ausgeprägt, da sich die Scheibe beim Aufheizen nur radial zur Außenkante der Scheibe ausdehnt. Die unterschiedliche Ausdehnung der Materialien ist dort schließlich aufgrund des maximalen Umfangs am größten.

Zusammenfassend muss daher ein optimales Verhältnis r_a / r_i gefunden werden, um ein Bauteilversagen zu vermeiden. Der Zusammenhang zwischen der maximalen Vergleichsspannung $\sigma_{\text{NH,max}}$ und dem Verhältnis r_a / r_i ist in Abbildung 4.5 aufgetragen. Wird r_a / r_i größer als 2,9, steigt die Spannung durch die zunehmende Temperaturdifferenz entlang des Radius an, während für kleinere r_a / r_i die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten für die wieder erhöhte maximale Vergleichsspannung verantwortlich sind.

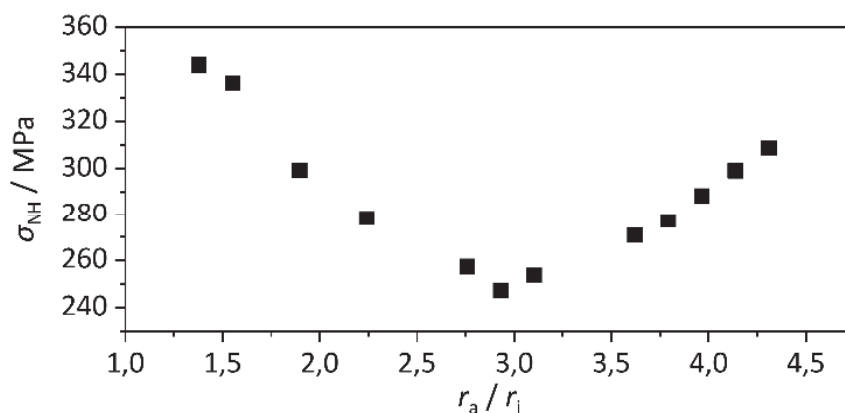


Abbildung 4.5: Maximale Vergleichsspannung $\sigma_{\text{NH,max}}$ über dem Verhältnis von Außen- zu Innenradius r_a / r_i . Für $r_a / r_i > 2,9$ resultiert die maximale Belastung aus dem hohen Temperaturgradienten, während unterhalb des Minimums der Wert durch die unterschiedliche Ausdehnung der verwendeten Materialien bestimmt wird.

Dennoch scheint es möglich, dass die auftretende thermische Belastung durch die Wahl der richtigen Geometrien beherrscht werden kann, während die Temperatur des Außenradius noch gering genug ist, um eine Niedertemperatur-Dichtung anzubringen. Es ist zu beachten, dass beim Vergraben des Heizelements und seiner Isolierung in die Scheibe die maximale Spannungsgröße laut der Simulation erhöht wird. Laut [131] beträgt die Biegefestigkeit von YSZ mit einem Yttriumoxid-Stoffmengenanteil von 5 % etwa 430 MPa, was nach den berechneten Daten deutlich oberhalb der maximalen Vergleichsspannung bei optimalem Verhältnis von r_a / r_i liegt. Eine erhöhte ionische Leitfähigkeit wäre durch einen höheren Stoffmengenanteil von 8 % Yttriumoxid möglich. Dessen Biegefestigkeit mit etwa 250 MPa [132] ist jedoch laut den Berechnungen zu gering.

4.3 Versuche zur Modellvalidierung

Um zu bestätigen, dass eine optimale Geometrie in Bezug auf das Verhältnis von Außen- zu Innenradius existiert, werden erste Teststrukturen mit unterschiedlichem Verhältnis r_a / r_i hergestellt. Zur Vereinfachung wird das Heizelement dieser Teststrukturen nicht in die Scheibe eingebettet, sondern wie in der berechneten Geometrie (siehe Abbildung 4.3) auf der Oberfläche platziert.

Zur Herstellung der Keramik-Scheiben werden YSZ-Grünfolien mit 5 % Stoffmengenanteil Yttriumoxid (ESL 42020 [133] bzw. KERAFOIL Keraprotec [134]) verwendet. Die Dicke von 1250 μm (grün) oder 1000 μm (gebrannt) wird durch Laminieren mehrerer Schichten der Grünfolien erreicht. Die Funktionsschichten werden im Siebdruckverfahren (Ami Presco 485) aufgebracht, wobei zunächst die Al_2O_3 -Isolierung und anschließend das Pt-Heizelement gedruckt werden. Aus den Laminaten werden Kreise mit unterschiedlichen Durchmessern $r_a = 15, 20$ und 25 mm (gebrannt) mittels eines frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser (LPKF Microline 350L) ausgeschnitten, um das Verhältnis r_a / r_i zu variieren. Der Heizer- bzw. Innenradius r_i wird konstant gehalten. Entsprechend der Herstellervorgaben werden die Strukturen bei $T_{\text{Sinter}} = 1500$ °C (ESL) bzw. 1400 °C (KERAFOIL) gesintert. Die Temperatur der Teststrukturen wird jeweils mittels eines Pyrometers in der Scheibenmitte ($r = 0$ mm) beim Aufheizen mit dem integrierten Heizelement bestimmt.

In Abbildung 4.6 sind Aufnahmen der hergestellten Teststrukturen dargestellt, nachdem sie auf eine Temperatur von 500 °C (4 °C/min) oder auf deren Bruchtemperatur erhitzt wurden. Die Struktur a) mit einem Verhältnis von $r_a / r_i = 3,3$ konnte der thermischen Belastung nicht standhalten. Diese versagte beim Erwärmen bereits bei einer Temperatur von 180 °C. Die Teststruktur c) mit dem kleinsten Verhältnis $r_a / r_i = 2,6$ zeigte ebenfalls ein Versagen vor Erreichen der gesetzten Mindesttemperatur von 500 °C. Nur die Struktur b) mit einem Verhältnis von $r_a / r_i = 3$ konnte ohne Versagen auf eine Betriebstemperatur von

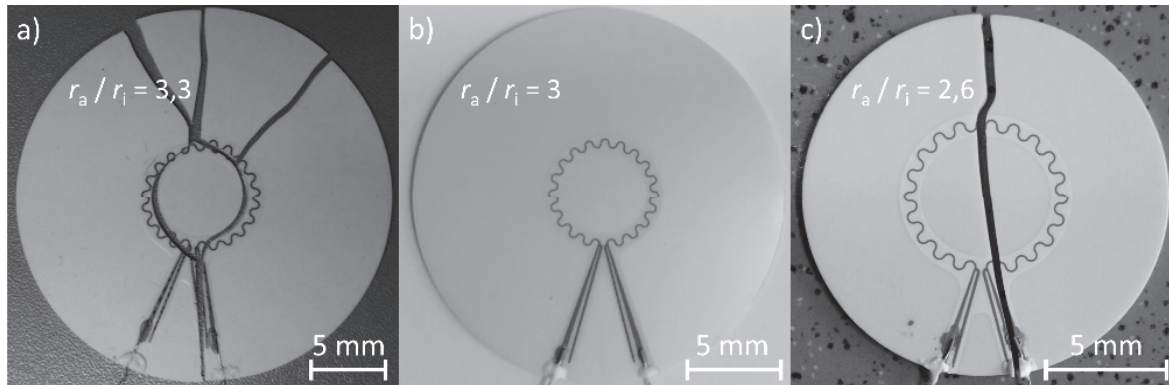


Abbildung 4.6: Aufnahme der Strukturen mit verschiedenen Außendurchmessern, nachdem sie auf 500 °C oder auf ihre Bruchtemperatur erwärmt wurden. Scheibe a) mit $r_a / r_i = 3,3$ hat bei 180 °C versagt, während Scheibe c) mit $r_a / r_i = 2,6$ bei 205 °C versagt hat. Nur die Scheibe b) mit $r_a / r_i = 3$ hielt einer Betriebstemperatur von 500 °C stand.

500 °C erwärmt werden. Dieses Ergebnis entspricht den Simulationen und belegt, dass ein optimales Verhältnis r_a / r_i (für diese Materialkombination) bei etwa 3 liegt.

Um nachzuweisen, dass das Bauteil-Versagen für ein reduziertes Verhältnis r_a / r_i , aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien erfolgt, werden Teststrukturen mit einem anderen Isolationsmaterial hergestellt. Zu diesem Zweck wird eine Glaspaste mit einem zu YSZ ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verwendet. Diese Strukturen halten der geforderten Temperaturdifferenz entlang des Radius stand, auch bei $r_a / r_i = 2,6$. Obwohl die Isolationseigenschaften der Glaspaste ausreichend gewesen wären (wie in [135] belegt), ist ein wesentlicher Nachteil die niedrige Sinter Temperatur von 800 °C. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, solche Glaspasten zum Einbetten von Heizelement und Isolierung in der Keramikscheibe zu verwenden, da für die YSZ-Grünfolien eine deutlich höhere Sinter Temperatur benötigt wird. Dennoch werden die Ergebnisse der Simulation damit verifiziert.

Nach Ermittlung der optimalen Geometrieparameter wird geprüft, ob die Bauteile auch der erhöhten Belastung beim Vergraben des Heizelements und ihrer Isolierung standhalten. Zu diesem Zweck muss der Herstellungsprozess geändert werden. Die Strukturen werden nun aus zwei Laminaten gebildet. Beide sind halb so dick wie die zuvor verarbeiteten. Es werden Löcher in ein Laminat gebohrt. Diese werden dann mit Platinpaste gefüllt, um später Durchkontaktierungen zu bilden. Anschließend werden die Funktionsschichten im Siebdruckverfahren aufgebracht. Um das Heizelement in eine Isolationsschicht einzubetten, wird zunächst die Isolation, dann die Pt-Leiterbahn und im nächsten Schritt erneut eine Isolationsschicht gedruckt. Schließlich werden die beiden Hälften durch Laminieren miteinander verbunden und erneut per Laser zu Kreisscheiben geschnitten. Nach dem Sintern werden die Strukturen mit vergrabenen Heizelement kontaktiert, wie vorstehend beschrieben aufgeheizt und anhand ihrer Mittentemperatur

bewertet. Diese Strukturen versagen bei einer Temperatur von etwa 450 °C bis 500 °C. Simulationen bestätigen, dass ein vergrabenes Heizelement und der Isolation, vor allem mit Durchkontaktierung, die maximal auftretende Spannung deutlich erhöht.

Da alle Strukturen mit vergrabenen Heizelementen nur minimal unter dem gesetzten Ziel einer Betriebstemperatur von 500 °C versagen, wird angenommen, dass mit einer Optimierung des Designs die Strukturen immer bei einer Temperatur von 500 °C betrieben werden können. Hierfür muss die Temperaturverteilung noch genauer mit der idealen Axialsymmetrie des Temperaturverlaufs übereinstimmen. Gegenüber dem für die Teststrukturen verwendeten Heizelement muss außerdem die Temperatur am Außenradius reduziert werden, ohne das optimale Verhältnis r_a / r_i von ca. 3 zu ändern, und damit die zusätzliche thermische Belastung, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen entsteht, zu limitieren.

4.4 Design und Herstellung des neuartigen Aufbaus

In diesem Abschnitt wird der letzte Entwicklungsschritt sowie die Herstellung des letztendlich verwendeten Aufbaus beschrieben. Zunächst wird dafür das endgültige Layout der Funktionsschichten des Heizelements und dessen Isolation gezeigt. Anschließend wird geschildert, wie das Sensorgehäuse ausgelegt wird.

4.4.1 Sensorbauteil

Zunächst wird schrittweise ein Layout für das Heizelement entwickelt, bis es laut Simulationen eine nahezu ideal ausgebildete, axialsymmetrische Temperaturverteilung ermöglicht. Die Entwicklung wird ausgehend von dem Heizelement der Teststrukturen in Abbildung 4.6 begonnen. Dieses weist vor allem wegen der Joule'schen Wärme, die in den Zuleitungen erzeugt wird, keine ideale Axialsymmetrie auf. Die Zuleitungen werden daher so angepasst, dass die dort induzierte Wärme die Axialsymmetrie der Temperaturverteilung unterstützt. Ebenso werden die Windungen des Mäanders durch Variation des Abstands und der Leiterbahnbreite bezüglich minimal nötiger Heizleistung entworfen. In Abbildung 4.7 ist das Layout des schließlich verwendeten Heizelements und der Isolation in Aufnahmen bei unterschiedlichen Prozessschritten zu sehen. Gegenüber den Teststrukturen wird der Herstellungsprozess nochmals verändert, sodass keine Durchkontaktierung nötig ist.

Zunächst erfolgt der Zuschnitt quadratischer Grünfolien. In eine der Folien werden Markierungen für den Siebdruck gelasert. Auf diese keramische Folie wird dann eine Al_2O_3 (ESL 4530 [136])-Isolation und danach das Pt (ESL 5571 [137])-Heizelement gedruckt. Eine

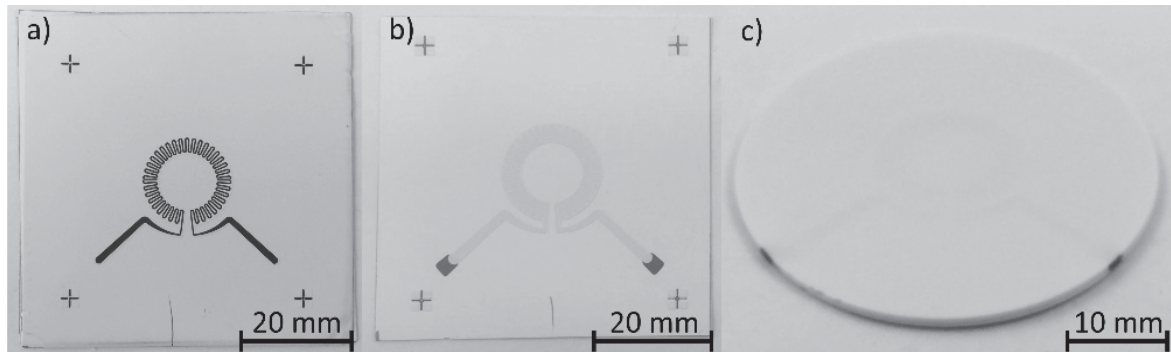


Abbildung 4.7: Aufnahme von Strukturen ausgewählter Prozessschritte, wobei a) eine Grünfolie, nach Druck der ersten Isolationsschicht und des Heizelements, zeigt. In b) ist bereits die zweite Isolationsschicht gedruckt, während in c) ein bereits gesintertes Substrat zu sehen ist.

Aufnahme nach diesen Prozessschritten ist in Abbildung 4.7a) abgebildet. Danach werden die Leiterbahnen des Heizelements durch Kontaktflächen³ erweitert. Diese werden getrennt vom Heizelement gedruckt, um theoretisch auch Durchkontaktierungen zu ermöglichen. Danach folgt eine weitere Isolationsschicht, wobei eine Struktur nach diesen Prozessschritten in Abbildung 4.7b) zu sehen ist. Unter und auf die bedruckte keramische Folie werden dann weitere Grünfolien laminiert, um im gebrannten Zustand unter Berücksichtigung der Schwindung eine Dicke von 900 μm zu erreichen. Das Pressen der Folien wird bei 75 °C und 20 MPa (ESL) bzw. 80 °C und 24 MPa (KERAFOL) durchgeführt. Die Folien, die auf die bedruckte Seite laminiert werden, müssen so geformt sein, dass die Siebdruckmarkierungen noch zu sehen sind. Anhand dieser Markierungen wird mit dem Laser ein Kreis ausgeschnitten, um im gebrannten Zustand unter Berücksichtigung der Schwindung einen Durchmesser von 42 mm zu erhalten. Der kreisförmige Ausschnitt durchtrennt die einlamierten Kontaktflächen, sodass die Pt-Leiterbahn von außen zugänglich ist. Somit wird auf eine vertikale Durchkontaktierung verzichtet und die Leiterbahn an der Stirnfläche der Keramik kontaktiert, wie im Schema in Abbildung 4.2 gezeigt. Eine gebrannte Struktur ist in Abbildung 4.7c) zu erkennen. Für die elektrische Kontaktierung wird der Zugang zur Pt-Leiterbahn innerhalb der Keramik durch weitere Kontaktflächen ermöglicht. Dies kann durch (vor dem Sintern) aufgepinzelte Pt-Flächen, wie in Abbildung 4.7c) zu sehen, oder (nach dem Sintern) durch Verwendung von Ultraschall-Lot realisiert werden. Die elektrische Kontaktierung findet dann durch

³ Im Vergleich der beiden Aufnahmen in Abbildung 4.7a) und b) ist zu erkennen, dass die Enden der Heizelement-Leiterbahnen in einem weiteren Druckschritt vergrößert werden. Diese vergrößerte Fläche dient zur leichteren Kontaktierung. Es wurden zwei Siebe für Heizelement und Kontaktflächen gefertigt. Theoretisch hätte ein Sieb mit beiden Strukturen gefertigt werden können. Dennoch bleibt durch die Trennung der Kontaktflächen von dem Heizelement die Möglichkeit Durchkontaktierungen zu erstellen. Die Kontaktfläche und die Heizelement-Leiterbahn müssen dabei auf die Ober- bzw. Unterseite der Keramik gedruckt werden und durch mit Pt-Paste gefüllte Bohrungen verbunden werden.

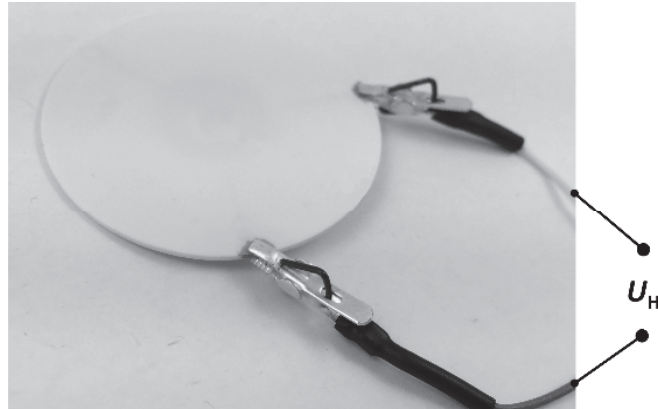


Abbildung 4.8: Aufnahme einer mit Krokodil-Klemmen kontaktierten, eigenbeheizbaren Keramikscheibe. Durch Anlegen einer Heizspannung U_H wird die Struktur auf die nötige Temperatur gebracht.

herkömmliche Krokodil-Klemmen direkt an der Keramik statt, wie in der Aufnahme in Abbildung 4.8 zu sehen ist. Der Widerstand des Heizelements dient als Temperatursensor der Struktur. Dieser wird vor Aufbringen der Elektrode mittels eines Pyrometers anhand der Temperatur in der Mitte der Scheibe kalibriert. Durch das gewählte Layout des Heizelements und der Dimensionierung der Scheibe ist es möglich, die Struktur auch bei einer Mittentemperatur von bis zu 650 °C zu betreiben, während der äußere Rand der Scheibe noch kalt genug ist, um herkömmliche Polymer-Dichtungen zu verwenden. Dies ist vor allem durch die ausgeprägte axialsymmetrische Temperaturverteilung möglich. In Abbildung 4.9 ist der Vergleich zwischen der berechneten und mittels Wärmebildkamera aufgenommenen Temperaturverteilung dargestellt. Auf diese Grundstruktur können nun variable Elektrodenkonfigurationen aufgebracht werden. In Kapitel 5 folgt eine genauere Beschreibung der für diese Arbeit verwendeten Materialien und Geometrien.

4.4.2 Sensorgehäuse

Der Messaufbau wird, wie im Schema in Abbildung 4.2 dargestellt, mit zwei Gehäusen, die aus Polyetheretherketon (PEEK) bestehen, realisiert. Diese sind aus drei Teilen gefertigt, wie in Abbildung 4.10b) zu erkennen ist. Der hier verwendete mittig dargestellte Teil dient zur gezielten Strömungsführung. Hierfür wurde er mit einem Raster von 9 x 9 Bohrungen des Durchmessers von 0,5 mm ausgestattet. Dies ermöglicht laut den in Anhang B gezeigten Simulationen eine homogene Strömung, die direkt auf die Elektroden des Sensors geleitet wird. Die beiden anderen Teile des PEEK-Gehäuses sind mit dem Gaseinlass und -auslass versehen und sind ineinander gasdicht verschraubbar.

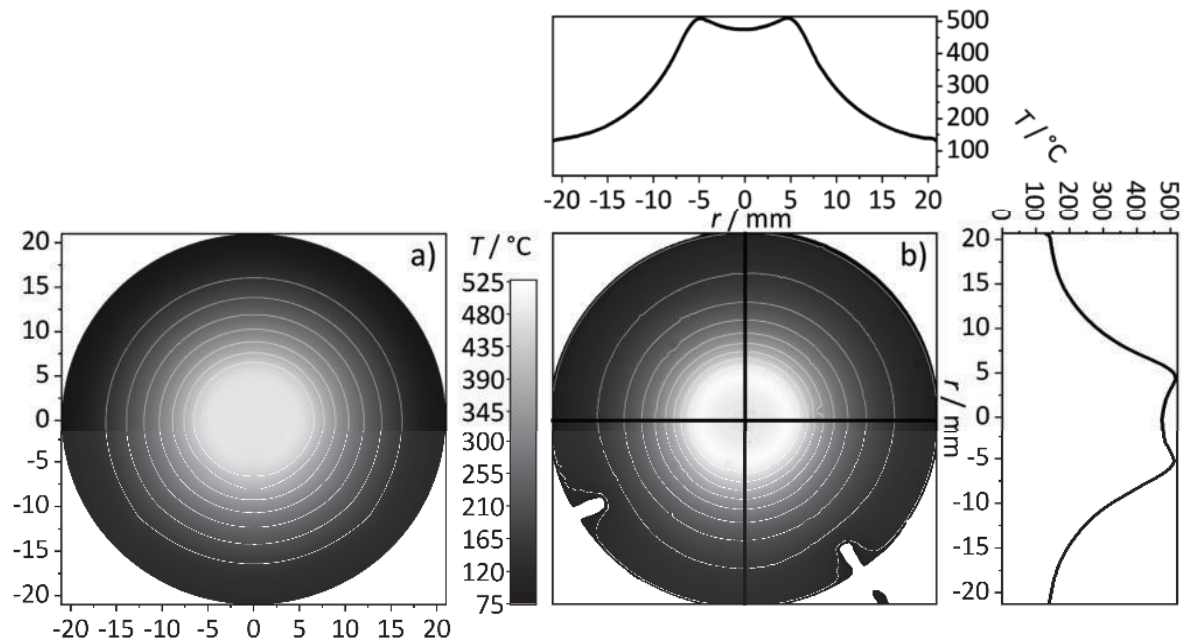


Abbildung 4.9: Temperaturverteilung über der keramischen Scheibe bei Aufheizen auf 475 °C Oberflächentemperatur bei $r = 0$ mm wobei in a) die berechneten und in b) die mit einer Wärmebildkamera aufgenommenen Werte aufgetragen sind. Es sind jeweils Isothermen anhand der Zahlenwerte an der Farbskala eingetragen. Zwei Konturlinien zeigen außerdem den Temperaturverlauf entlang des Radius der Scheibe.

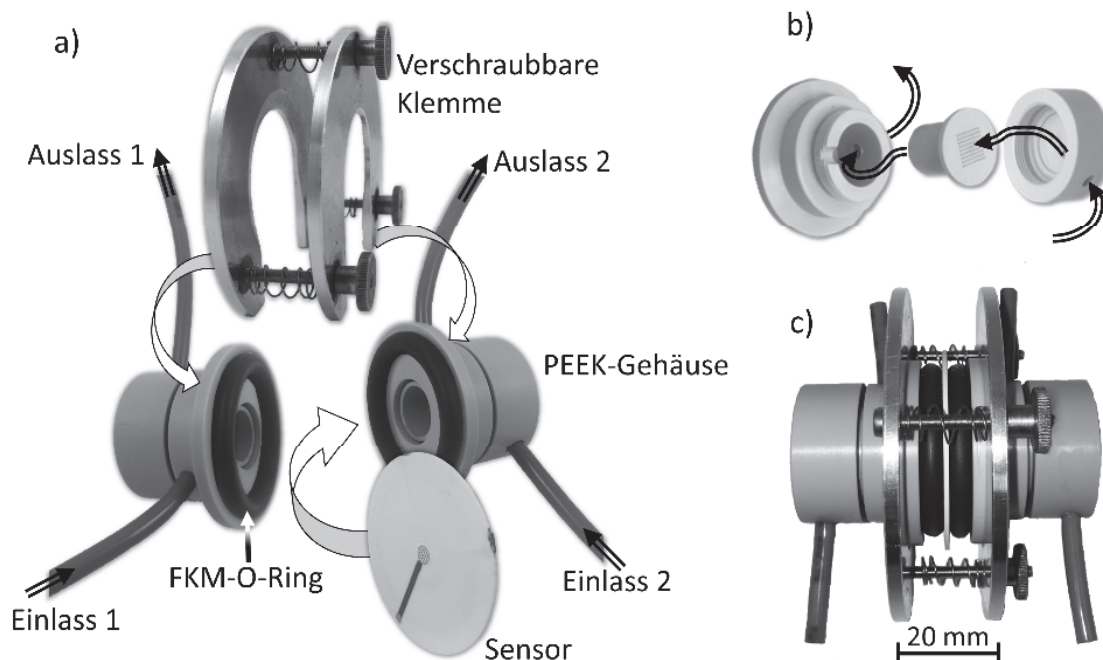


Abbildung 4.10: a) Explosionsdarstellung des verwendeten Messaufbaus. b) Explosionsdarstellung der PEEK-Gehäuse, welche aus drei Teilen gefertigt wird. Der mittig dargestellte Teil dient zur Homogenisierung. c) Messaufbau mit hermetischer Gastrennung, wobei die beiden Gasräume über die ionisch-leitende Keramik verbunden sind.

Der Sensor wird mittels einer schraubbaren Klemme zwischen die Gehäuse eingepresst (siehe Abbildung 4.10a), wobei zwei herkömmlich verwendete O-Dichtringe aus einem Fluorkautschuk (FKM) zwischen den PEEK-Gehäusen und dem Sensor die hermetische Abdichtung der Gasräume ermöglichen. Der schließlich verwendete Messaufbau in Abbildung 4.10c) zeichnet sich durch das geringe Totvolumen, der chemischen und thermischen Stabilität, einem einfachen Bauteil-Austausch, sowie der Tatsache aus, dass das Gas nicht mit Drähten zur Kontaktierung des Heizelements oder der Elektroden in Kontakt kommt.

5 Elektrodenaufbau

Ein zentraler Aspekt der Arbeit und in der Literatur ist die Charakterisierung des Mischpotentials an verschiedenen Elektrodenmaterialien und -geometrien. Die Eigenschaften der Elektrode werden auch noch durch weitere Punkte, wie Haftung oder Porosität bestimmt. In diesem Kapitel soll daher ein Überblick der verwendeten Elektrodenkonfigurationen und deren Herstellung gegeben werden.

5.1 Aufbau der Elektroden

Im Lauf der Bearbeitungszeit der für diese Arbeit verwendeten Sensorbauteile ist der Aufbau des Elektrodensystems von der aufgepinselten Elektrode mit eingebranntem Platin-Draht zu dem schematisch in Abbildung 5.1 dargestellten System optimiert worden. Die Elektrode wird grundsätzlich als kreisförmige Struktur in der Mitte der YSZ-Scheibe angeordnet. Dies wird im Schema in Abbildung 4.1a) illustriert. Die elektrische Kontaktierung findet am Rand des Sensors durch eine dorthin führende Zuleitung von der Elektrode statt. Diese Zuleitung wird im verwendeten System durch eine Abdeckung gegen den Elektrolyten und gegen die Gasphase isoliert. So werden, vor allem bei Polarisierung der Elektroden, Wechselwirkungen mit dem Elektrolyten bzw. chemische Reaktionen der Atmosphäre an der heißen Metalloberfläche ausgeschlossen. Je nach der nötigen Temperatur der im gleichen Sinterschritt gebrannten Materialien wurde für Temperaturbedingungen über 900 °C die Paste IP 211 von Heraeus [138] bzw. unter 900 °C die Paste QM 44 von DuPont [139] verwendet.

Die Oberfläche der YSZ-Scheibe ist durch das Laminieren und aufgrund der hohen Sintertemperatur vergleichsweise glatt. Eine ausreichende Haftung darauf gedruckter Schichten ist oft nur mit einem in den Pasten enthaltenen Haftvermittler möglich. Industrielle Pasten sind zumeist mit Fritten versetzt, die die nötige Verankerung von Substrat und Funktionsschicht ermöglichen. Zur Herstellung der TPB ist dieser Haftvermittler jedoch nicht gewünscht, da er den Kontakt der drei Phasen zum Teil unterbricht. Daher wird für die Elektroden stets eine frittenfreie Paste verwendet. Die Langzeitstabilität direkt auf das Substrat gedruckter Elektroden ist jedoch oftmals nicht gegeben. Vorversuche zeigten, dass die Empfindlichkeit von Messung zu Messung gesunken ist, bis die Elektroden durch geringfügige mechanische Einwirkung vom Substrat

Signal beeinflussen. In diesem Fall wird die Variante b) in Abbildung 5.1 aufgebaut. Bevor das aktive Elektrodenmaterial gedruckt wird, platziert man zunächst einen Stromsammler auf dem Substrat. Dieser wird als Gitter geformt und aus einem hochleitfähigen Material gefertigt. Das aktive Elektrodenmaterial wird dann über den Stromsammler gedruckt und hat aufgrund der offenen Maschen des Gitters genügend Kontakt zum Elektrolyten. Trotzdem weist das Gitter ausreichend Fläche auf, sodass das in der Elektrode entstandene Potential möglichst verlustfrei in den Stromsammler übertragen wird.

5.2 Elektrodenmaterialien

Die verwendeten Elektrodenmaterialien können prinzipiell in industriell gefertigte und selbst synthetisierte Materialien unterschieden werden. Die genutzten Pasten, Pulver und Syntheserouten werden in diesem Abschnitt kurz beschrieben.

5.2.1 Industriell gefertigte Pasten

Pasten für Elektrodenmaterialien sind aufgrund der verschiedenen technischen Anwendungsgebiete bereits in einem ausreichenden Portfolio verfügbar. In dieser Arbeit werden die Systeme zunächst auch mit Materialien charakterisiert, deren Einsatz in der Sensorik bereits etabliert ist und die daher als industriell gefertigte Siebdruckpasten erhältlich sind. Dies hat den Vorteil, dass solche Pasten in Form ihrer Zusammensetzung und Rheologie hinsichtlich Haftung, Druckbarkeit, Sinterverhalten etc. optimiert sind. Mögliche Nachteile durch eigens hergestellte (nicht optimierte) Materialien können damit im Vorfeld weitestgehend ausgeschlossen werden.

Die in der Gassensorik überwiegend als Referenz verwendeten Elektrodenmaterialien sind Platin [42,49,53,55,57,58,60,61,71,72,79,82,83,91,107,110,114-116,141,142] und Gold [41,43,50,51,56,68,75,76,86,87,111,143]. Diese werden auch hier zur grundsätzlichen Charakterisierung des Verhaltens der Elektroden genutzt. Platin-Elektroden werden mit den frittenfreien Pasten CL11-5100 von Heraeus [144] und der ESL 5542 [145] sowie der ESL 5570 [146] hergestellt. Letztere kann zusammen mit den Grünfolien in einem Sinterschritt auch bei hohen Temperaturen bis zu 1500 °C eingebrannt werden. Die beiden anderen Pasten werden standardmäßig bei 975 °C gesintert. Die höchste Empfindlichkeit im untersuchten Temperaturbereich weist die Heraeus-Paste auf, weshalb im Folgenden nur deren Ergebnisse näher betrachtet werden. Die Gold-Elektroden werden durch Verwendung der frittenfreien Paste 8881-B von ESL [147] realisiert. Diese wird bei 850 °C eingebrannt.

5.2.2 Synthetisierte Elektrodenmaterialien

Aus der Fülle an bereits untersuchten Elektroden für Mischpotential-Anwendungen wurden mehrere Materialien ausgewählt, synthetisiert und untersucht. Zwei der Materialien sollen hier näher betrachtet werden.

Zunächst wird das von Fujio et al. [110,148] beschriebene Zinkchromit (ZnCr_2O_4) hergestellt⁵. Das ZnCr_2O_4 besitzt laut den Autoren der Literaturquelle eine hervorragende Selektivität gegenüber dem später untersuchten Propen, weshalb es hier ausgewählt wird. Zur Synthese wird eine Fällungsmethode, wie sie in [149] beschrieben ist, genutzt. In dieser Methode wird zunächst Zinkacetat-Dihydrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) in Wasser gelöst. Anschließend wird die Mischung mit Harnstoff versetzt und acht Stunden lang im Rückflusskühler zur Reaktion gebracht. Der entstandene, gefilterte Niederschlag wird dann bei 160 °C getrocknet und anschließend 3 h lang bei 500 °C kalziniert. Im Ofen zersetzt sich der Harnstoff, wobei in wässriger Lösung Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydroxid aufgrund der Reaktion des dabei freigesetzten CO_2 und NH_3 gebildet wird.

Entstandene Carbonat- und Hydroxidionen reagieren mit den gelösten Zn^{2+} - und Cr^{3+} -Ionen zu unlöslichen Metall-Carbonat-Hydroxid-Verbindungen, die als Nanopartikel ausfallen. Der Niederschlag ist durch eine homogene Partikelverteilung gekennzeichnet, da Harnstoff im Überschuss zugegeben wird, sodass die Reaktion weitestgehend ohne Konzentrationsgradient abläuft. Das Produkt ist mittels Pulverdiffraktometrie eindeutig als phasenreines ZnCr_2O_4 bestimmt worden.

Das gewonnene Pulver wird anschließend zu einer Siebdruckpaste verarbeitet. Hierfür wird es mit einer Lösung aus Ethylzellulose und Terpeneol im Dreiwalzwerk zu einer Paste vermischt. Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, ist die Haftung der Elektroden auf dem gefertigten Sensorbauteil unzureichend. Mit den selbst hergestellten Pasten kann jedoch auch auf der zusätzlichen YSZ-Schicht, die als Haftvermittler dienen sollte, keine ausreichende Haftung erreicht werden. Daher wird die Paste mit der verwendeten industriell gefertigten YSZ-Paste vermischt. Die YSZ-Paste wird mit einem Gewichtsanteil von 5 % zugegeben. Mit dieser Mischung konnte eine ausgezeichnete Haftung nach Einbrennen bei 1200 °C gewährleistet werden. Darüber hinaus ist laut [110] die Langzeitstabilität des Elektrodenmaterials unter Zugabe von YSZ ohnehin verbessert.

⁵ Die Synthesen wurden im Rahmen des Praktikums zum Modul *Werkstoffe der Sensorik, Katalyse und Energiewandlung* des Studiengangs Materialchemie und Katalyse erarbeitet und durchgeführt. Mein Dank gilt Herrn Martin Schlagbauer für die zur Verfügung gestellten Ergebnisse.

Als zweites Elektrodenmaterial wird eine Mischung aus Au und NiO hergestellt⁶, da diese laut Elumalai et al. [71] ebenfalls selektiv Propen detektieren kann. Das Material könnte daher hervorragend zum direkten Vergleich selektiver Materialien mit dem ZnCr_2O_4 verwendet werden. Im ersten Schritt der Synthese wird versucht, ein Pulver aus Au-Drahtresten herzustellen. Der Au-Draht wird hierfür zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen wie Kupfer oder Silber zunächst in konzentrierter Salpetersäure gereinigt. Das gereinigte Gold wird dann in Königswasser gelöst, wobei naszierendes Chlor entsteht und eine Oxidation zu Tetrachlorogoldsäure katalysiert wird. Die erhaltene Lösung wird nach vollständigem Umsatz filtriert und mit Oxalsäure versetzt. Anschließend wird Natronlauge zutitriert, wobei die Goldsäure reduziert wird und Goldpartikel ausfallen.

Das erhaltene Goldpulver wird, mit einem Gewichtsanteil von 5 %, handelsüblichem NiO-Pulver zugemischt und ebenfalls mit Ethylzellulose und Terpeneol zu einer Siebdruckpaste im Dreiwalzwerk verarbeitet. Analog zum ZnCr_2O_4 wird die NiO/Au-Paste mit der YSZ-Paste (5 % Gewichtsanteil) vermischt, um eine langzeitstabile Haftung (nach Sintern bei 1050 °C) zu ermöglichen.

5.3 Elektrodenkonfigurationen

Im Verlauf der Arbeit wurde eine Vielzahl verschiedener Konfigurationen der Elektroden getestet. Einige ausgewählte Varianten sollen hier nun konkret beschrieben werden, wobei ausschließlich die Untersuchungsergebnisse dieser Konfigurationen später diskutiert werden. In Abbildung 5.2 sind die Elektrodenkonfigurationen dargestellt.

Es werden drei Varianten von Pt-Elektroden näher untersucht. Diese unterscheiden sich in Geometrie und Sintertemperatur. Variante a) und c) werden beide bei 975 °C eingebrannt, wobei a) als Gitter und c) als Vollkreis geformt sind. Beide haben jedoch einen Durchmesser von 4 mm. Variante b) ist ebenfalls als Gitter geformt, wobei hier die Sintertemperatur auf 1200 °C erhöht wird. Gegenüber Variante a) verringert sich bei Variante b) die Porosität, was außerdem mit einer verringerten (von 10 µm auf etwa 4 µm) Schichtdicke einhergeht. In Anhang C (siehe S. 149) ist die Bestimmung der Schichtdicken näher erläutert. In Anhang D (siehe S. 151) erfolgt eine Beschreibung der Mikrostruktur anhand von Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen. Es wird außerdem eine als Gitter und eine als Vollkreis geformte Gold-Elektrode (Variante d) und e) in Abbildung 5.2) untersucht. Die Varianten f) und g) sind die als Vollkreis ausgeführte NiO/Au- und ZnCr_2O_4 -

⁶ Die Synthesen wurden im Rahmen des Praktikums zum Modul *Werkstoffe der Sensorik, Katalyse und Energiewandlung* des Studiengangs Materialchemie und Katalyse erarbeitet und durchgeführt. Mein Dank gilt Herrn Martin Schlagbauer für die zur Verfügung gestellten Ergebnisse.

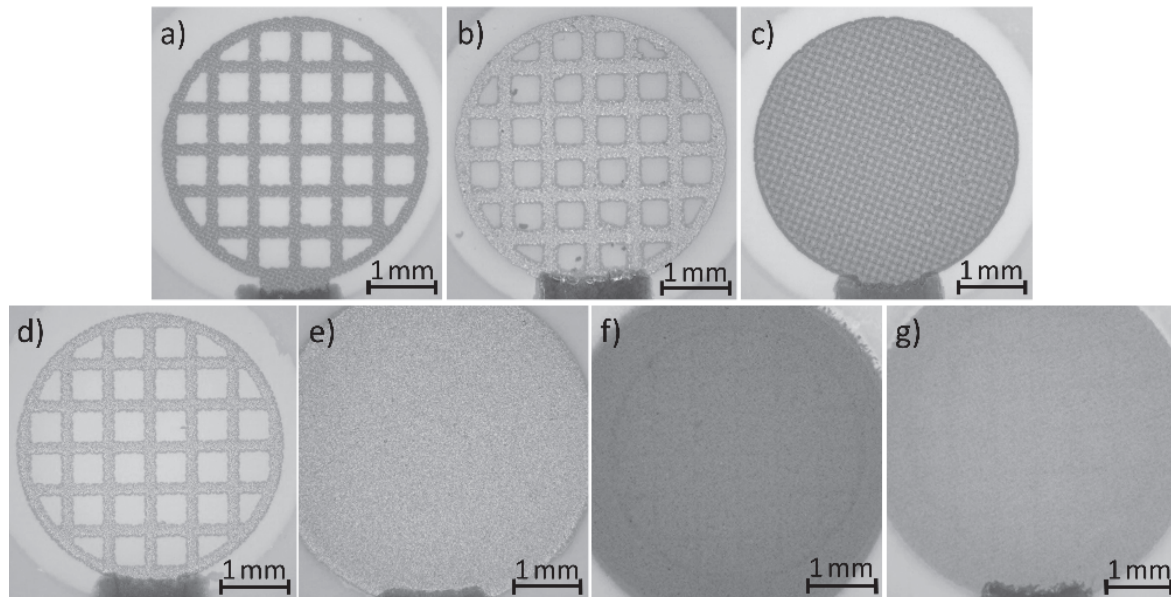


Abbildung 5.2: Aufnahmen der in der Arbeit beschriebenen Elektrodenkonfigurationen. a) Pt-Gitter-Elektrode – $T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$, b) Pt-Gitter-Elektrode – $T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$, c) Pt-Vollkreis-Elektrode – $T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$, d) Au-Gitter-Elektrode – $T_{\text{Sinter}} = 850\text{ °C}$, e) Au-Vollkreis-Elektrode – $T_{\text{Sinter}} = 850\text{ °C}$, f) NiO/Au-Vollkreis-Elektrode mit Pt-Stromsammmler – $T_{\text{Sinter}} = 1050\text{ °C}$, g) ZnCr_2O_4 -Vollkreis-Elektrode mit Pt-Stromsammmler – $T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$.

Elektrode. Darunter befindet sich jeweils ein Pt-Stromsammmler entsprechend des in Abbildung 5.1b) dargestellten Aufbaus. Der Stromsammmler entspricht geometrisch der Gitter-Elektroden-Form. In den Aufnahmen ist der Stromsammmler durch die Elektrode erkennbar. Optische Untersuchungen der Schicht deuten jedoch daraufhin, dass die zuvor eingebrannten dichten Leiterbahnen des Stromsammmlers vollständig abgedeckt sind. Über der porösen YSZ-Schicht ist hingegen eine Porosität dieser Elektrode erkennbar. Dennoch muss eine mögliche Wechselwirkung des Stromsammmlers mit dem Gas erst ausgeschlossen werden. Bei Sensortemperaturen $> 525\text{ °C}$ kann zum Beispiel der Einfluss des Pt-Stromsammmlers anhand von den in Kapitel 7.1 gezeigten Signaleinbußen erkannt werden. Bei geringeren Sensortemperaturen ist hingegen das typische Verhalten von Pt-Elektroden bei Verwendung einer NiO/Au- oder ZnCr_2O_4 -Elektrode mit Pt-Stromsammmler nicht zu erkennen. Somit kann ein störender Einfluss des Stromsammmlers auf das Sensorsignal in dem Temperaturbereich bis 525 °C ausgeschlossen werden. Die Vollkreise der Varianten e) bis g) besitzen einen Durchmesser von 5 mm.

In Abbildung 5.3 ist ein vollständig hergestelltes Sensorbauteil mit dem Beispiel des Elektrodensystems der Gold-Vollkreis-Elektrode dargestellt. Die rückseitige Elektrode wird um 180° verdreht aufgebracht, um die Kontaktierung der Elektroden nicht zu überlagern. Der Elektroden-Vollkreis wird genau mittig im (leicht durchscheinenden) Heizelement platziert, sodass die Elektroden im Querschnitt genau übereinanderliegen.

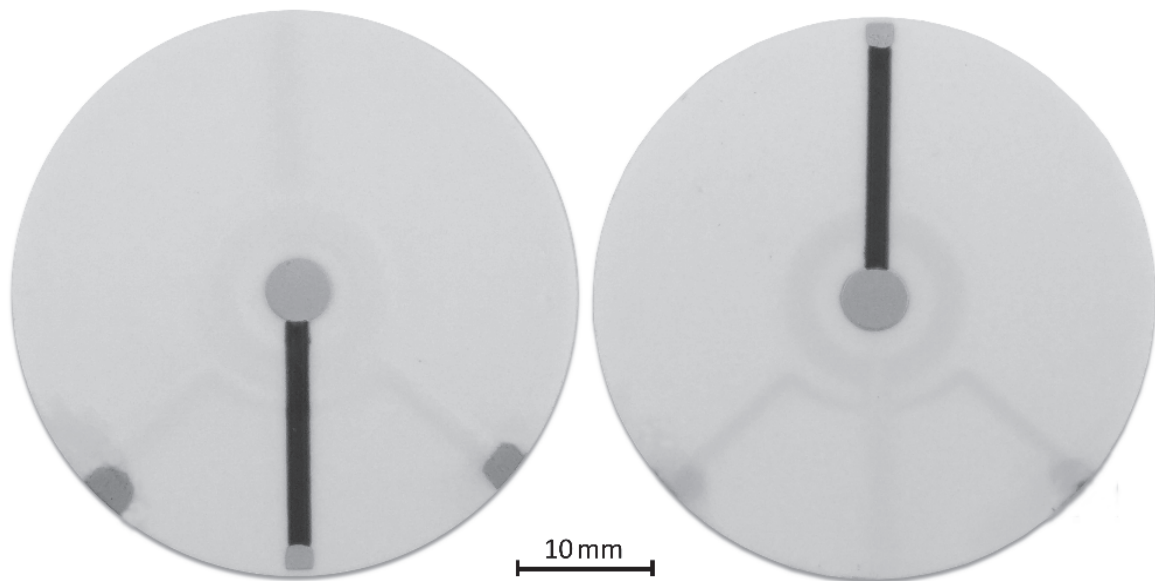


Abbildung 5.3: Aufnahmen der Vorder- und Rückseite hergestellter Sensoren mit dem Beispiel der Gold-Vollkreis-Elektrode. Das vergrabene Heizelement sieht man leicht durchscheinen. Im Beispiel sind dem Heizelement Pt-Kontaktflächen hinzugefügt worden, um eine einfache Kontaktierung mit Krokodilklemmen zu ermöglichen.

6 Grundcharakterisierung des Sensorverhaltens

In diesem Kapitel soll das grundsätzliche Verhalten des neuartigen Mischpotential-Sensoraufbaus charakterisiert werden. Zunächst wird der Gesamtaufbau mit Gasdosierung und elektrischer Steuerung erläutert. An Rohdaten wird dann die Auswertung des Sensorsignals veranschaulicht. Das Verhalten bei Messungen gegen Grundgas bzw. analythaltigen Gas soll dann die theoretischen Grundlagen aus Kapitel 3.2 bestätigen. Abschließend folgt eine Bewertung des grundsätzlichen Verhaltens.

6.1 Messaufbau

Bei den Messungen sollen grundsätzlich zwei Gasgemische mit dem entwickelten Sensor inklusive Peripherie elektrochemisch verglichen werden. Die beiden Gasgemische werden dafür mit Massendurchflussreglern (MFC) zusammengesetzt⁷. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Das Grundgas besteht jeweils aus einem N_2/O_2 -Gemisch, wobei in der Regel 15 % Sauerstoffanteil verwendet werden. Der Volumenstrom pro Kammer wird auf 500 ml/min festgelegt, wobei Versuche zeigten, dass eine Variation des Gesamt-Volumenstroms um mehrere hundert Milliliter pro Minute einen vernachlässigbaren

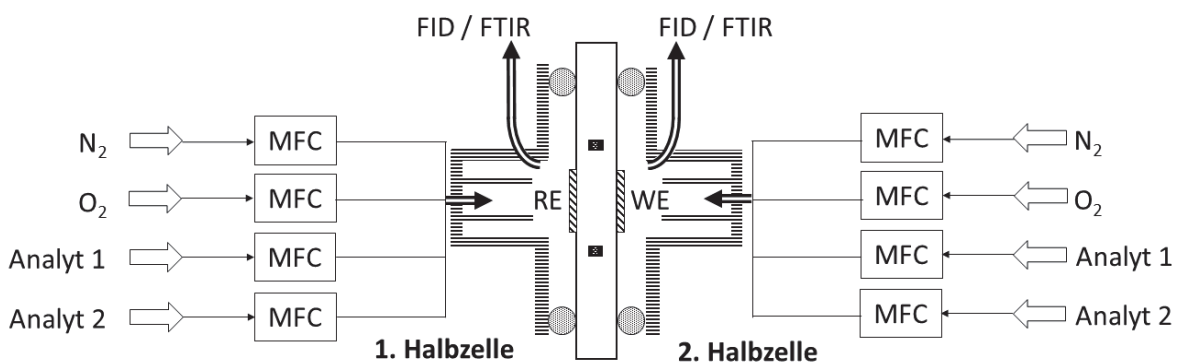


Abbildung 6.1: Schema des verwendeten Messaufbaus mit Gasdosierung. Die beiden Atmosphären, die der RE bzw. WE ausgesetzt werden, werden mittels Massendurchflussregler gemischt.

⁷ Für die gezeigten Messungen werden MFC der Firma Bronkhorst verwendet. Eine eigens mit LabVIEW programmierte Software ermöglicht die Ansteuerung der MFC mit vordefinierten Gasprogrammen. Dieses Programm ist mit der Steuerung des Sensors verbunden, sodass jeweils ein genauer Zeitabgleich der Soll- und Istwerte der MFC mit dem Sensorsignal möglich ist.

Einfluss auf das Sensorsignal hat. Je nachdem welche Gasmischung untersucht wird, können bis zu zwei Analyten bzw. Gasflaschen an die MFC angeschlossen und dosiert werden. Nach dem Fluss durch das Sensorgehäuse ist es möglich, die Gase an einen Flammenionisationsdetektor (FID) oder ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) zu leiten. So kann nachgeprüft werden, ob die Dosierung korrekt erfolgt. Eine Befeuchtung der Gase ist ebenfalls, jedoch nur bis zum Sättigungsdampfdruck, über Gaswaschflaschen möglich.

6.2 Gasdosierung und Signalauswertung

Innerhalb der Arbeit werden zwei grundsätzliche Messprofile unterschieden. Bei einem der Profile wird ein der WE ausgesetztes Gemisch mit Analyten untersucht (2. Halbzelle), während das Grundgas ins Gehäuse der RE (1. Halbzelle) dosiert wird. Ein hierfür typischerweise verwendetes Messprofil ist in Abbildung 6.2 aufgetragen. Im oberen Diagramm ist der stufenweise variierte Analyt-Stoffmengenanteil y über der Messzeit t aufgetragen. Als Analyt wird hier zunächst beispielhaft Propen gewählt, da es als vergleichsweise reaktive Gasspezies (vor allem in automobilen Anwendungen) häufig zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien eingesetzt wird [71,82,110,114,150]. Die Gegenelektrode ist dem Grundgas ausgesetzt und damit keinem Analyten. Da Sauerstoff im Rahmen der Arbeit meist mit einem konstanten Anteil dosiert wird, wird er hier nicht als Analyt gezählt. Theoretisch ist das Signal jedoch auch vom Sauerstoffgehalt abhängig, wie in Gleichung (3.22) gezeigt wird.

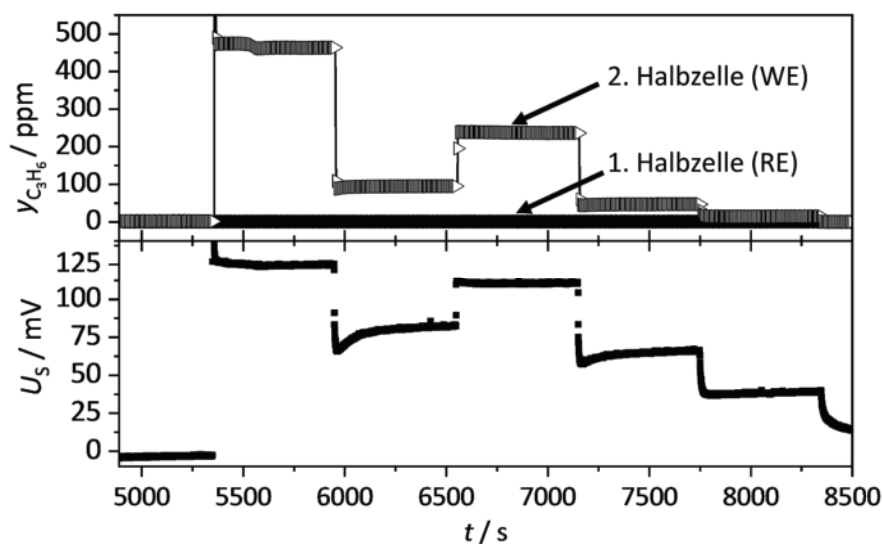


Abbildung 6.2: Beispielprofil einer Messung zur Charakterisierung eines analythaltigen Gasmisches gegen Grundgas. Das obere Diagramm zeigt den dosierten Analyt-Stoffmengenanteil y in der 1. und 2. Halbzelle. Im unteren Diagramm ist das Sensorsignal über der Zeit aufgetragen.

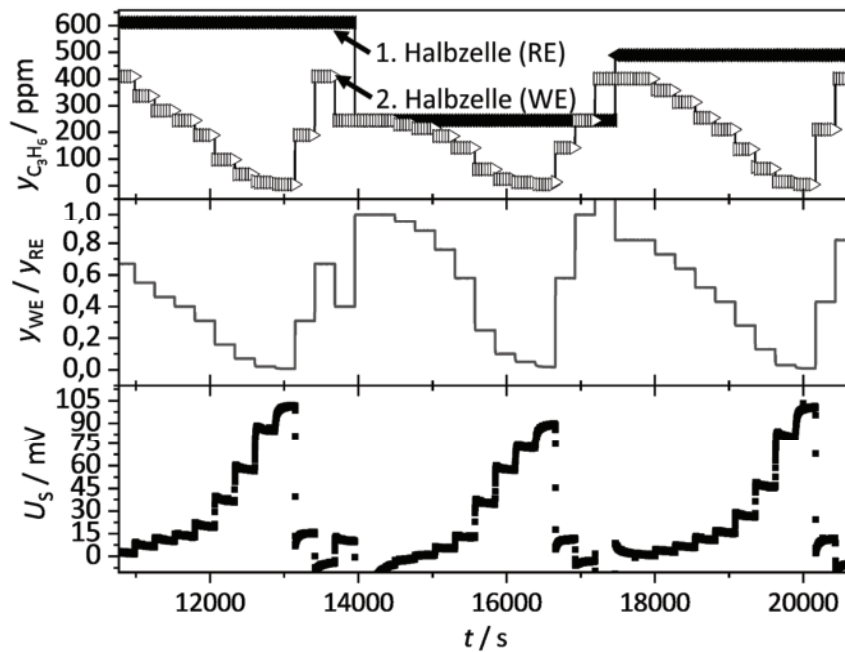


Abbildung 6.3: Beispielpprofil einer Messung gegen ein Analyt-haltiges Gasgemisch. Das obere Diagramm zeigt den dosierten Analyt-Stoffmengenanteil y in der 1. und 2. Halbzelle. Im mittleren Diagramm ist das Verhältnis der Analytanteile und im unteren Diagramm das Sensorsignal über der Zeit aufgetragen.

Im unteren Diagramm in Abbildung 6.2 ist die aufgenommene⁸ Sensorspannung U_s zu sehen. Die Sensorspannung reagiert hierbei sofort auf die Änderungen des Analytanteils. Überschwinger entstehen hierbei womöglich durch noch inhomogen vermischte Gase und die Totzeit in der Synthesegasanlage. Zur Auswertung des Sensorsignals wird die Spannung je Stufe gemittelt und mit dem jeweils dosierten Analyt-Stoffmengenanteil korreliert.

Laut Gleichung (3.29) ist das Sensorsignal, wenn beide Elektroden dem Analyten ausgesetzt sind, nur vom Verhältnis der Stoffmengenanteile y_{WE} / y_{RE} abhängig. Dies soll in Messungen ebenfalls untersucht werden. Das obere Diagramm in Abbildung 6.3 zeigt ein üblicherweise verwendetes Profil der zwei Analyt-Stoffmengenanteile. Die Referenz-Atmosphäre in der 1. Halbzelle wird zunächst konstant dosiert, während die Gaskonzentration in der 2. Halbzelle stufenweise variiert wird. Anschließend wird die Referenzkonzentration verändert und erneut eine stufenweise Variation der Analyt-

⁸ Die Sensorspannung wird mit einem Keithley Multimeter der Baureihe 2700 aufgenommen. Eigens hierfür wird eine Software in LabVIEW programmiert, die den genauen Zeitpunkt der Messpunktaufnahme steuert. Dies ist nötig, da das Heizelement mit einer rechteckförmigen Wechselspannung betrieben wurde, um eine Polarisation des Elektrolyten bei etwaiger unzureichender Isolation des Heizelements zu verhindern (siehe Fußnote 4). Die Messwerte werden stets in einem festen Zeitabstand nach Umpolen der Heizspannung aufgenommen. Etwaige Effekte direkt beim Umpolen der Spannung, die sich durch das auf die Elektroden auswirkende elektrische Feld um das Heizelement ergeben, können damit ausgeschlossen werden. Mit dem Programm wird schließlich auch das Umpolen, welches durch eine Relais-Schaltung (die wiederum durch einen Mikrocontroller gesteuert wird) realisiert wird, gesteuert.

Konzentration an der WE vorgenommen. Das Verhältnis der Konzentration wird je dosierter Referenzkonzentration unterschiedlich variiert, da der Konzentrations-Bereich der MFC limitiert ist. Bei hoher Referenzkonzentration kann dann ein kleines Verhältnis der Konzentrationen dosiert werden, während bei kleinem Analytanteil an der RE das Analyt-Verhältnis bis 1 möglich ist.⁹ Daher wird das Gasprogramm so gewählt, dass stets, unter Berücksichtigung aller dosierten Referenzatmosphären, Messwerte gleichmäßig verteilt im Bereich von $y_{WE} / y_{RE} = 0$ bis 1 möglich sind. Genau genommen wird der Bereich von 0,9 bis 0,99 gesondert aufgelöst, um das Verhalten bei kleinen Analytanteilen ausreichend charakterisieren zu können. Im mittleren Diagramm in Abbildung 6.3 ist daher das dazugehörige berechnete Verhältnis der Analyt-Stoffmengenanteile zu sehen. Ebenso wie bei der Messung gegen Grundgas wird das Sensorsignal (unteres Diagramm in Abbildung 6.3) durch Mittelwertbildung der einzelnen Stufen ausgewertet. Hierfür werden jeweils die letzten 100 Messwerte vor Änderung der Analyt-Stoffmengenanteile gemittelt. Es wird ein Messwert pro Sekunde aufgenommen.

6.3 Verhalten bei Messung gegen Grundgas

Wird das in Abbildung 6.2 gezeigte Messprofil verwendet, ergibt sich für eine Au-Gitter-Elektrode die Auswertung in Abbildung 6.4. Die untersuchte Elektrode wird jeweils einem analythaltigen Gemisch, hier mit variiertem Propenanteil, ausgesetzt, während in das Gehäuse der jeweiligen Gegenelektrode das Grundgas dosiert wird.

Es ist zu erkennen, dass sich das aufgenommene Sensorsignal linear mit dem Logarithmus¹⁰ des Analytanteils y verändert. Da die Verkabelung bei der Untersuchung der RE und WE nicht getauscht wird, steigt das Signal für die RE bei Erhöhung des Analyt-Stoffmengenanteils an, während ein umgekehrtes Verhalten an der WE zu sehen ist. Dies ist konform mit der Berechnung des Sensorsignals anhand der beiden Potentiale an WE und RE in Gleichung (3.25). Die Messwerte werden jeweils mit Gleichung (3.22) angenähert. Die Gleichung wird anhand der gängigen Mischpotential-Theorie hergeleitet, wobei hier eine Übereinstimmung von Theorie und Messung für beide Elektroden erzielt werden kann.

⁹ Wird z.B. eine Gasflasche mit einem Analyt-Volumenanteil von 5 % verwendet, ist bei dem festgelegten Volumenstrom in die Kammern von 500 ml/min ein minimaler Analytanteil von etwa 3 ppm und eine maximale von 750 ppm möglich. Bei den 750 ppm ist daher ein niedrigeres Analyt-Verhältnis (bis minimal 0,004) verglichen mit z.B. 250 ppm (bis minimal 0,012) möglich.

¹⁰ Wie in Gleichung (3.22) gezeigt, korreliert das Mischpotential mit dem natürlichen Logarithmus der Analyt-Konzentration. In den Abbildungen ist hingegen stets der dekadische Logarithmus aufgetragen, da sich mit diesem eine verständlichere Darstellung der Zahlenwerte bzw. -skalierung ermöglicht. Korrekt wäre eine Auftragung über dem natürlichen Logarithmus. Der lineare Zusammenhang von Signal und Logarithmus des Analytanteils ist jedoch auch in der hier gewählten Darstellung sichtbar, da sich der Logarithmus zur Basis 10 durch einen konstanten Faktor in den natürlichen Logarithmus umrechnen lässt.

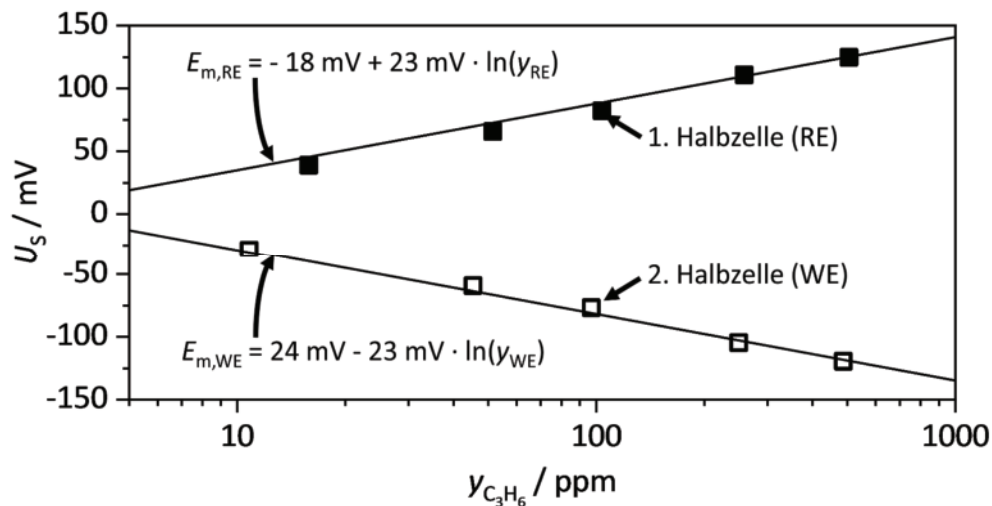


Abbildung 6.4: Ausgewertete Sensorspannung (Symbole) in Abhängigkeit des Propen-Stoffmengenanteils $y_{C_3H_6}$ bei Messung gegen Grundgas unter Verwendung einer Au-Gitter-Elektrode. Die Annäherung (Linien) der Messwerte wird anhand der Gleichung (3.25) berechnet.

Anhand der Steigung der beiden Geraden ist zu erkennen, dass die Empfindlichkeit der RE und WE offenbar gleich ist. Der Achsenabschnitt der Geradengleichung kann jedoch nicht gleich gewählt werden, um eine optimale Annäherung der Messwerte beider Elektroden zu ermöglichen. Dies deutet darauf hin, dass die Kinetik an den beiden Oberflächen nicht vollständig identisch ist und könnte zum Beispiel durch den Parameter $A_{C_3H_6}$ in Gleichung (3.23) ausgedrückt werden. Eine detailliertere Betrachtung der Offset-Spannung wird jedoch in Kapitel 7.3.2 vorgenommen.

6.4 Verhalten bei Messung gegen Analytgas

Wird die RE ebenfalls einem analythaltigen Gasgemisch ausgesetzt, setzt sich die Sensorspannung aus zwei Mischpotentialen zusammen. Unter Anwendung des Messprofils in Abbildung 6.3 ergibt sich die Auswertung in Abbildung 6.5 ebenfalls für die Au-Gitter-Elektrode. Im oberen Diagramm ist das Sensorsignal über dem Verhältnis der Analyt-Stoffmengenanteile y_{WE} / y_{RE} der Gemische an WE und RE aufgetragen. Die verschiedenen Symbole stehen für die variierten Referenzanteile y_{RE} . Es ist zu sehen, dass das Signal übermäßig stark im Bereich von kleinem Analyt-Verhältnis y_{WE} / y_{RE} , verglichen mit Werten größer 0,1, ansteigt. Im unteren Diagramm ist dieselbe Messung ausgewertet, wobei eine halblogarithmische Darstellung gewählt wird. Hier ist nun zu erkennen, dass sich ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Sensorspannung und dem natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Analyt-Stoffmengenanteile ergibt. Vor allem ist aber der Bereich kleiner Analyt-Verhältnisse genauer aufgelöst, weshalb im Folgenden nur noch diese Darstellung gezeigt wird.

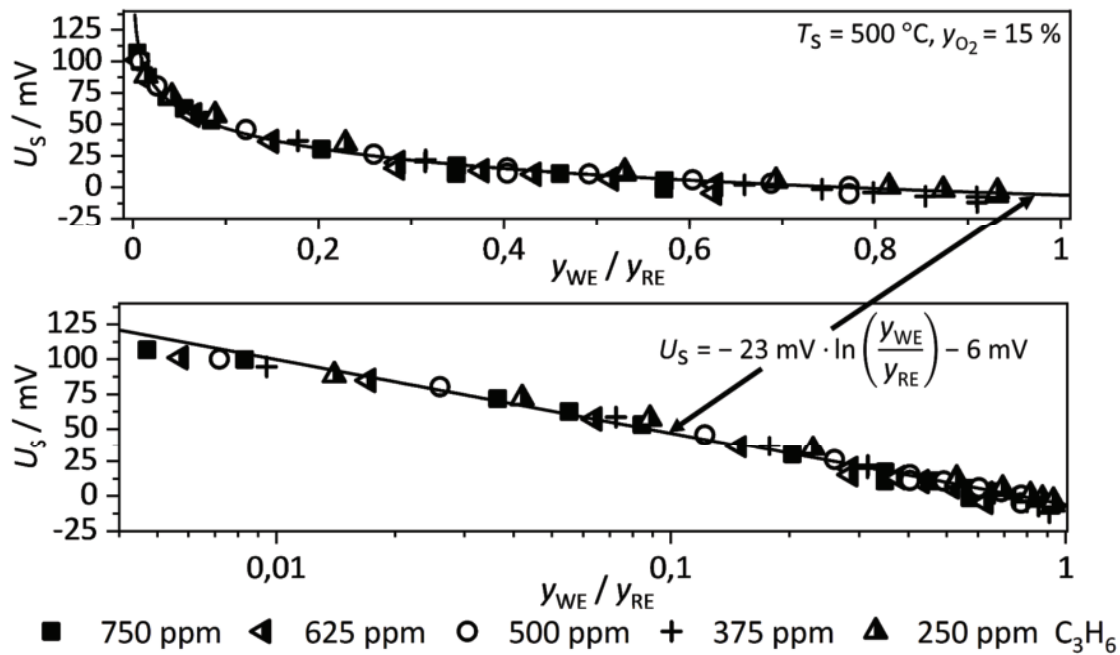


Abbildung 6.5: Ausgewertete Sensorspannung in Abhängigkeit des Propen-Stoffmengenanteils bei Messung gegen ein analythaltiges Gasgemisch in zwei verschiedenen Darstellungen. Im oberen Diagramm ist das aufgenommene Sensorsignal linear über dem Verhältnis der Anteile in der 1. und der 2. Halbzelle aufgetragen, während unten eine halblogarithmische Darstellung gewählt wird.

Sind beide Elektroden von gleicher Geometrie und Materialzusammensetzung ist das Sensorsignal laut Gleichung (3.29) nur vom Verhältnis der Analyt-Stoffmengenanteile abhängig. Dies ist auch in der gezeigten Messung der Fall. Daher ist in Abbildung 6.5 jeweils eine Annäherung an die Messdaten mit Gleichung (3.29) eingefügt. Das Sensorsignal ist im aufgenommenen Stoffmengenanteilsbereich, der gewählten Sensortemperatur und dem vorliegenden Sauerstoffanteil von 15 % nur vom Verhältnis der beiden Analyt-Stoffmengenanteile, die der RE und WE ausgesetzt sind, abhängig. Für die Geradengleichung kann hierbei die Steigung der bereits in Abbildung 6.4 gezeigten Annäherungen der Einzelmessungen der beiden Elektroden verwendet werden. Der hier eingesetzte Zahlenwert entspricht der Empfindlichkeit der WE. Im Bezug zu den Messungen gegen Grundgas sollte sich die Empfindlichkeit der Elektroden nicht ändern, wenn ein analythaltiges Gasgemisch als Referenz verwendet wird. Der Achsenabschnitt der Annäherungs-Geraden hingegen setzt sich aus beiden Mischpotentialen zusammen. Er entspricht hier der Differenz der Beträge der Achsenabschnitte aus Abbildung 6.4. Interessant ist auch, dass für sehr kleine Analyt-Stoffmengenanteile (hier für $y_{WE} / y_{RE} < 0,01$) an der WE (2HZ) die Messwerte geringfügig von dem Verlauf der Geraden abweichen. Das Signal nimmt nicht mehr mit der gleichen Empfindlichkeit zu. Auf diesen Effekt wird in Kapitel 7 eingegangen.

6.5 Fazit der Grundcharakterisierung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass mit dem neuartigen Aufbau die theoretischen Betrachtungen zur Mischpotential-Theorie praktisch umgesetzt werden können. So ist einerseits bei der Messung gegen Grundgas der logarithmische Zusammenhang des Sensorsignals mit dem dosierten Analyt-Stoffmengenanteil deutlich geworden. Wird hingegen beidseitig ein Analyt dosiert, ist das Sensorsignal nur vom Verhältnis der Analyt-Stoffmengenanteile an WE und RE abhängig.

Somit ist die Basis für die weiteren Untersuchungen durch ein solides und reproduzierbares Sensorverhalten vorhanden. Tatsächlich ist mit dem gewählten System der Au-Gitter-Elektrode ein System gewählt worden, welches ein nahezu ideales Verhalten zur Beschreibung des Sensorsignals mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie aufweist. Im Folgenden sollen nun Elektrodensysteme bzw. Arbeitsbereiche des Sensors untersucht werden, die bzw. in denen der Sensor kein ideales Verhalten aufweist. Davon ausgehend können die Mechanismen, die zur Mischpotential-Bildung beitragen, eindeutig isoliert werden. Schließlich müssen zum Aufbau des FEM-Modells alle beteiligten Mechanismen bekannt sein, um deren Einfluss auf das System bewerten zu können. Alle relevanten Einflussfaktoren werden dann in die Simulation implementiert.

7 Einfluss der heterogenen Katalyse an Mischpotential-Elektroden

In diesem Kapitel wird der Einfluss von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen¹¹, die durch katalytisch aktive Elektroden hervorgerufen werden, untersucht. Dieser Mechanismus wird in der Literatur kaum quantifiziert, wobei meist nur darauf hingewiesen wird, dass dieser im Allgemeinen vorhanden ist. In [53] wurde gezeigt, dass mit steigender Dicke der Elektrode das Sensorsignal kleiner wird. Dies wurde mit der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion begründet, da mit größerer Dicke der Elektrode mehr Reaktionsvolumen zur Verfügung steht und daher den Analyt-Stoffmengenanteil herabsetzt. Im Folgenden soll diese Untersuchung auf Variation von Elektrodengeometrie und -porosität, sowie auf im Vergleich zueinander verschieden katalytisch aktiver Materialien erweitert werden.

7.1 Verhalten mit Platin-Elektroden

7.1.1 Pt-Vollkreis-Elektroden

Das erste System, welches untersucht werden soll, ist mit Pt-Vollkreis-Elektroden ausgestattet (siehe Abbildung 5.2c) auf S. 44). Diese weisen aufgrund der niedrigen Sintertemperatur von 975 °C eine Porosität von etwa 30 % auf, wie aus den Erläuterungen in Anhang D hervorgeht. Hierbei ist die für Reaktionen zur Verfügung stehende Oberfläche deutlich höher als es bei einer gasdichten Elektrode der Fall wäre. Die heterogene Katalyse an den Pt-Vollkreis-Elektroden könnte daher stark ausgeprägt sein. Die Messungen werden, wie in Kapitel 6.4 beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.1 für drei verschiedene Sensortemperaturen aufgetragen.

¹¹ In dieser Arbeit wird mit der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion der Mechanismus nach Eley-Rideal bzw. Langmuir-Hinshelwood bezeichnet. Bei letzterem adsorbieren sämtliche Edukte aus der Gasphase an der Oberfläche des Feststoffs und reagieren dort bevor die Produkte danach desorbieren [151]. Nach der Eley-Rideal-Kinetik hingegen, reagiert mindestens eines der Edukte direkt aus der Gasphase mit den adsorbierten Gaskomponenten [151]. Der genaue Mechanismus soll hier allerdings nicht näher betrachtet und allgemein ein Umsatz der Komponenten aus der Gasphase angenommen werden. Die heterogen katalysierte Reaktion der Komponenten aus der Gasphase heraus wird daher durch den Begriff „Gasphasenreaktion“ von der zum Ladungsträgeraustausch führenden Reaktion mit den Oxid-Ionen abgegrenzt.

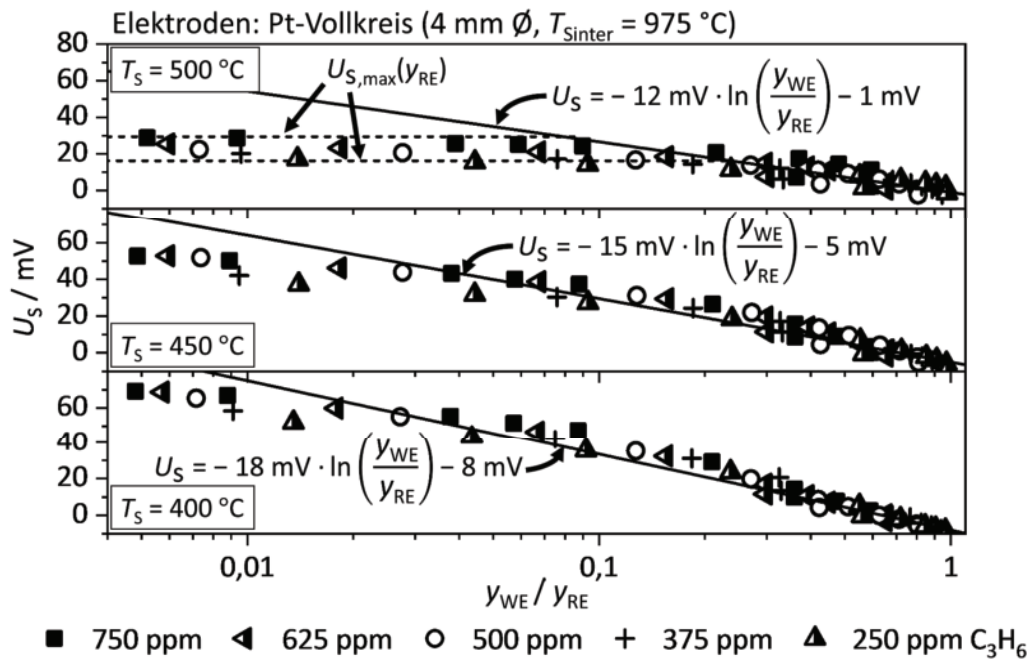


Abbildung 7.1: Sensorsignal unter Verwendung von Pt-Vollkreis-Elektroden über dem logarithmierten Verhältnis der Stoffmengenanteile für verschiedene Referenz-Stoffmengenanteile y_{RE} und verschiedene Sensortemperaturen T_s . Die durchgezogenen Linien sind Annäherungen, berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29). Die gestrichelten Linien zeigen ein jeweils mögliches, maximal erreichbares Sensorsignal, beispielhaft bei $y_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{RE}} = 250\text{ ppm}$ und 750 ppm , berechnet mit Gleichung (3.31).

Gegenüber den bereits gezeigten Ergebnissen der Au-Gitter-Elektrode in Abbildung 6.5, sind hier deutliche Unterschiede zu erkennen. Betrachtet man zunächst den Betriebspunkt von 400 °C , weichen die Messwerte ab einem Verhältnis von $y_{\text{WE}} / y_{\text{RE}} < 0,02$ von der theoretischen Kurve ab. Dieses Verhalten ist noch ausgeprägter je höher die Sensortemperatur gewählt wird. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Steigung und der Offset der Annäherung mit erhöhter Temperatur abnehmen. Außerdem weicht die Messung schon bei einem höheren Verhältnis $y_{\text{WE}} / y_{\text{RE}}$ von der berechneten Kurve ab. Während bei 450 °C erste Abweichungen bei etwa $y_{\text{WE}} / y_{\text{RE}} = 0,04$ erkennbar sind, folgen die Messpunkte bei 500 °C bereits bei $y_{\text{WE}} / y_{\text{RE}} = 0,1$ nicht mehr dem vorgestellten Modell.

Nicht mehr auf der berechneten Geraden liegende Messwerte haben offensichtlich keine nennenswerte Signalerhöhung mehr erfahren, obwohl das Verhältnis der Stoffmengenanteile auch laut FID verkleinert wird. Das Potential scheint nur noch durch Gleichung (3.31) beschrieben werden zu können, da das Potential an der WE offenbar nur noch von der Sauerstoff-Reaktion abhängig ist (siehe Bereich (A) im Schema auf S. 17). Hierfür wird bei der Messung mit 500 °C beispielhaft, anhand der Referenz-Stoffmengenanteile y_{RE} von 250 ppm und 750 ppm , die maximal erreichbare Sensorspannung mit Gleichung (3.31) berechnet. Die Konstante B_3 , welche in der Gleichung

die Empfindlichkeit der Gegenelektrode beziffert, wird hier mit - 12 mV gewählt. Somit ist die Steigung für die Annäherung der Messpunkte mit Gleichung (3.29) und der maximal erreichbaren Spannung (3.31) gleich. Wie in Abbildung 6.5 zu erkennen ist, wird damit auch der Unterschied der maximal gemessenen Spannung für verschiedene Referenz-Stoffmengenanteile abgebildet. Diese Überlegungen zeigen im Prinzip, dass die Empfindlichkeiten der RE und WE nahezu gleich sind. Dies ist zumindest für ausreichend hohe Konzentrationen gültig.

Für die von der theoretischen Kurve abweichenden Messwerte ist die Sensorspannung nur noch von der Referenzatmosphäre abhängig, während das Potential der Arbeitselektrode aus dem thermodynamischen Gleichgewicht der Sauerstoff-Reaktion aus (3.14) folgt. Der Propan-Stoffmengenanteil y_{WE} wird hier daher verschwindend klein. Da die Messungen mit den drei verschiedenen Sensortemperaturen aus Abbildung 6.5 mit dem gleichen Konzentrationsprofil durchgeführt wurden, stellt sich die Frage, warum die Steigung der Kurven mit zunehmender Temperatur abnimmt, obwohl diese laut Gleichung (3.24) eher steigen sollte, während das Abweichen von der berechneten Kurve schon bei vermeintlich höheren y_{WE} eintritt.

7.1.2 Pt-Gitter-Elektroden

Um den Einfluss der heterogenen Katalyse an verschiedenen Elektrodenlayouts zu testen, wird nun eine drastische geometrische Anpassung der Elektroden vorgenommen. Diese können zum Beispiel als kreisförmiges Gitter (vgl. Aufnahme in Abbildung 5.2a) auf S. 44) ausgeführt sein. Der Durchmesser des Gitters ist ebenso groß, wie es bei der soeben beschriebenen Vollkreis-Elektrode gewählt wurde. Allerdings sollte die Platin-Menge erheblich reduziert sein, während die Diffusion zu Dreiphasengrenzen eventuell sogar, durch die offene Struktur, erleichtert ist. Die Ränder jeder Masche des Gitters sollten somit nur aus Dreiphasengrenzen bestehen. Allein die Linien des Gitters können zu einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion durch katalytisch aktives Platin führen, wobei auch hier eine Diffusion hindurch zur TPB denkbar ist. Der Einfluss der heterogenen Katalyse sollte daher vermeintlich gering sein.

Die analog zu den Untersuchungen an der Pt-Vollkreis-Elektrode durchgeführten Messungen an den Pt-Gitter-Elektroden mit verschiedenen Sensortemperaturen und variierenden Referenz-Stoffmengenanteilen sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass unabhängig von den hier verwendeten Sensortemperaturen die jeweiligen Messpunkte mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie aus Gleichung (3.29) angenähert werden können. Das Sensorsignal ist also auch für kleine Stoffmengenanteile an der WE nur vom Verhältnis der Analytanteile y_{WE} / y_{RE} abhängig und somit nicht nur von der Referenz-Atmosphäre. Selbst bei 500 °C Sensortemperatur kann

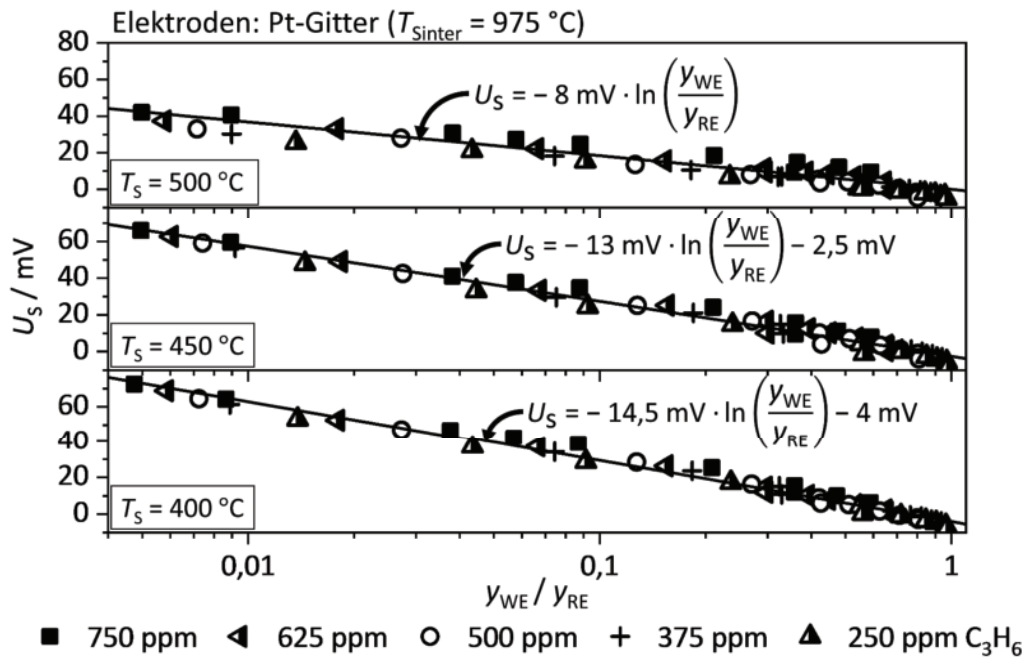


Abbildung 7.2: Sensorsignal unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$) über dem logarithmierten Verhältnis der Stoffmengenanteile für verschiedene Referenz-Stoffmengenanteile y_{RE} und verschiedene Sensortemperaturen T_s . Die Linien sind Annäherungen, berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29).

eine Erhöhung des Signals bis zu dem hier dosierten Verhältnis $y_{\text{WE}} / y_{\text{RE}} = 0,005$ festgestellt werden. Bezüglich der in Kapitel 3.2 vorgestellten Möglichkeiten zur Berechnung des Mischpotentials ist hier also über den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich die Annahme im Bereich (C) des in Abbildung 3.2 auf Seite 17 gezeigten Schemas gültig.

7.1.3 Bei hohen Temperaturen gesinterte Pt-Gitter-Elektrode

Nachdem sich das Sensorverhalten durch Änderung der Elektrodengeometrie von der Vollkreis- zur Gitter-Form vergleichsweise stark verändert, werden im nächsten Schritt Platin-Gitter-Elektroden bei einer höheren Temperatur von $T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$ eingebrannt. Gegenüber der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Gitter-Elektrode ist keine geometrische Änderung vorgenommen worden (vgl. Aufnahme in Abbildung 5.2b) auf S. 44), jedoch sollte sich die Morphologie aufgrund der von 975 °C auf 1200 °C erhöhten Sintertemperatur T_{Sinter} signifikant verändern. Die REM-Aufnahmen in Anhang D bestätigen dies, wobei die Pt-Gitter-Elektroden mit $T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$ nahezu gasdicht sind. In den Aufnahmen sind nur wenige offene Poren durch die Elektrode zu erkennen. Abbildung 7.3 zeigt die Auswertung der durchgeführten Messungen mit einer solchen Elektrode. Bei Betrachten des Betriebs bei 500 °C stimmen auch hier die Messwerte mit einer Annäherung gemäß der herkömmlichen verwendeten Mischpotential-Theorie gemäß (3.29) überein, sodass das Sensorsignal nur vom Verhältnis der Stoffmengenanteile in den beiden

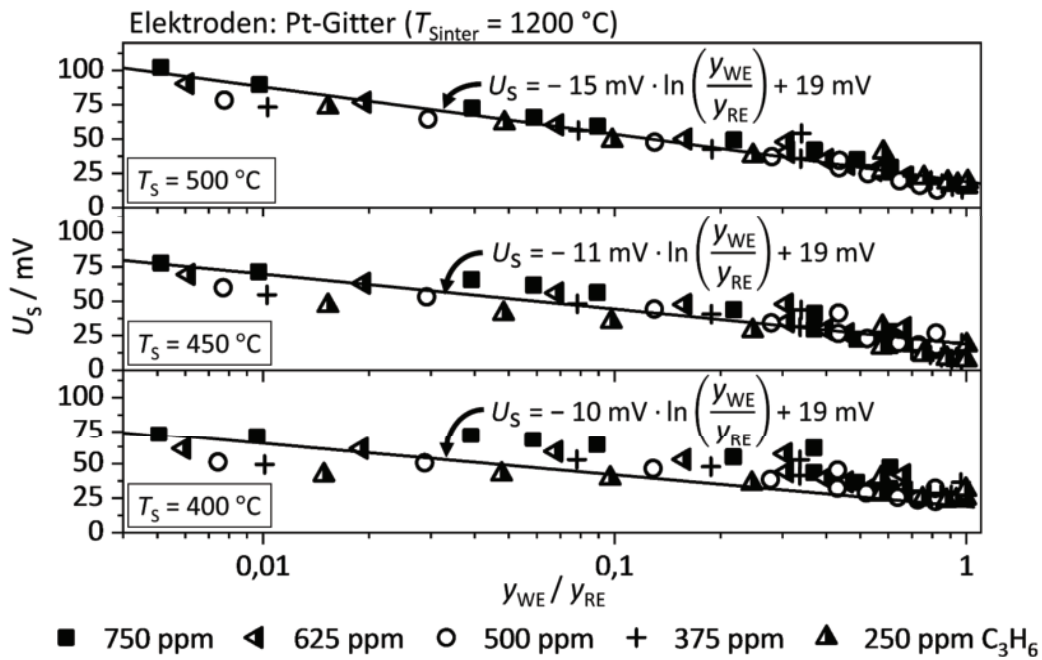


Abbildung 7.3: Sensorsignal unter Verwendung von bei höherer Temperatur ($T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$) gesinterten Pt-Gitter-Elektroden über dem logarithmierten Verhältnis der Stoffmengenanteile für verschiedene Referenz-Stoffmengenanteile y_{RE} und verschiedene Sensortemperaturen T_s . Die Linien sind Annäherungen, berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29).

Halbzellen abhängt. Die Steigung der Geraden ist hierbei deutlich höher verglichen mit der bei 975 °C gesinterten Gitter-Elektrode. Im Unterschied zu den bei 975 °C gesinterten Pt-Elektroden ist das Sensorsignal, vor allem auch bei hohen Analytanteilen an der WE, von dem Referenz-Stoffmengenanteil abhängig. Das erkennt man daran, dass laut der Mischpotential-Theorie gemäß Gleichung (3.29) nur das Verhältnis der Stoffmengenanteile die gemessene Sensorspannung bestimmen dürfte. Mit der höher gesinterten Elektrode zeigt sich außerdem eine sinkende Empfindlichkeit mit niedrigerer Sensortemperatur. Die bei $T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$ gesinterten Elektroden zeigten hingegen ein umgekehrtes Verhalten. Laut Gleichung (3.24), die den Zusammenhang der Empfindlichkeit mit den elektrochemischen Parametern zeigt, steigt die Empfindlichkeit mit der Temperatur. Tatsächlich ist anhand der Steigung der Annäherungs-Geraden in Abbildung 7.3 auch ein linearer Zusammenhang mit der Temperatur erkennbar. Unter der Annahme, dass die Mischpotential-Bildung ausschließlich durch die konkurrierenden Reaktionen bei ausreichend großen Überspannungen bestimmt wird, entspricht die steigende Empfindlichkeit mit höherer Temperatur der höher gesinterten Pt-Elektrode dem eigentlichen Hintergrund der Mischpotential-Theorie. Selbst die Offset-Spannung ist nicht mehr von der Temperatur abhängig. Das Verhalten der niedrig gesinterten Elektroden wird hingegen durch weitere Einflussfaktoren bestimmt.

7.2 Verhalten mit Gold-Elektroden

Die Charakterisierung des Effekts der heterogenen Katalyse kann einerseits durch Veränderung der Morphologie und Geometrie der Elektrode erfolgen, andererseits ist die Verwendung eines katalytisch weniger aktiven Materials interessant. Bezogen auf das bisher verwendete Propen zeigt Au eine geringere katalytische Aktivität verglichen mit Pt, wie z.B. Studien zu Katalysatoren mit diesen Edelmetallen zeigen [152,153].

7.2.1 Au-Gitter-Elektroden

Im unteren Diagramm in Abbildung 7.4 sind die Ergebnisse unter Verwendung von Au-Gitter-Elektroden dargestellt. Die Empfindlichkeit steigt, verglichen mit dem Verhalten der Pt-Elektroden, erheblich, wie die Steigungen der berechneten Kurven zeigen. Die Au-Elektrode besitzt die höchste Empfindlichkeit verglichen mit den Pt-Elektroden gleicher Geometrie. Die Steigung nimmt nur geringfügig mit der Temperatur ab, die Offset-Spannung ist konstant bzgl. der Temperatur und mit - 6 mV vergleichsweise klein.

Es zeigt sich, dass eine Übereinstimmung der Messwerte mit der Mischpotential-Theorie aus Gleichung (3.29) vorliegt. Das Sensorsignal ist daher nur vom Verhältnis der Analytanteile an WE und RE abhängig. Der elektrochemische Vergleich zweier Gasgemische mit Mischpotentialen ist somit unabhängig vom verwendeten Material – unter der Prämisse, dass RE und WE aus dem gleichen Material hergestellt wurden – möglich.

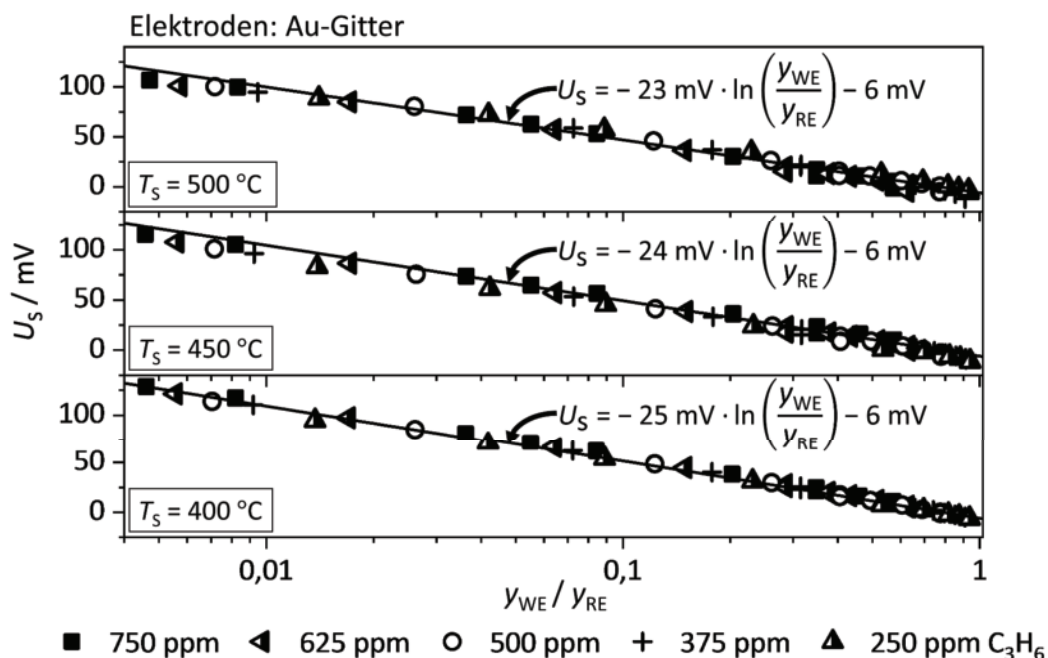


Abbildung 7.4: Sensorsignal unter Verwendung von Au-Gitter-Elektroden über dem logarithmierten Verhältnis der Stoffmengenanteile für verschiedene Referenz-Stoffmengenanteile y_{RE} und verschiedene Sensortemperaturen T_s . Die Linien sind Annäherungen, berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29).

7.2.2 Au-Vollkreis-Elektroden

Im Vergleich der Vollkreis- und Gitter-Elektrode konnte bei Pt als Elektrodenmaterial beobachtet werden, dass sämtliche gemessene Sensorspannungen mit der Annäherung (3.29) für die Gitter-Elektrode für alle gezeigten Sensortemperaturen übereinstimmen. Bei der Vollkreis-Elektrode sind hingegen stets Abweichungen von der Theorie gemessen worden. Daher ist es aufgrund der hohen Empfindlichkeit und Übereinstimmung mit der Theorie unter Verwendung der Au-Gitter-Elektrode interessant, inwiefern das Verhalten einer Au-Vollkreis-Elektrode durch Gleichung (3.29) angenähert werden kann.

In Abbildung 7.5 sind die Messungen mit Au-Vollkreis-Elektroden des Durchmessers von 5 mm zu sehen. Zunächst ist festzustellen, dass bei den gezeigten Sensortemperaturen stets eine Übereinstimmung durch Annäherung der Messwerte mittels Gleichung (3.29) möglich ist. Das Sensorsignal ist also auch mit der Vollkreis-Variante nur vom Verhältnis der Analytanteile abhängig. Das Verhalten von den Au-Vollkreis-Elektroden ist, im Gegensatz zu den Pt-Vollkreis-Elektroden, somit vollständig mit der herkömmlichen Mischpotential-Theorie vereinbar. Das Verhalten der beiden Vollkreis-Varianten ähnelt sich jedoch insofern, als die Empfindlichkeit mit steigender Temperatur sinkt. Verglichen mit den Au-Gitter-Elektroden ist bei Au-Vollkreis-Elektroden die Änderung der Empfindlichkeit und des Offsets deutlich größer, während bei Au-Gitter-Elektroden kaum Änderungen der Geradengleichung im betrachteten Temperaturbereich festzustellen waren.

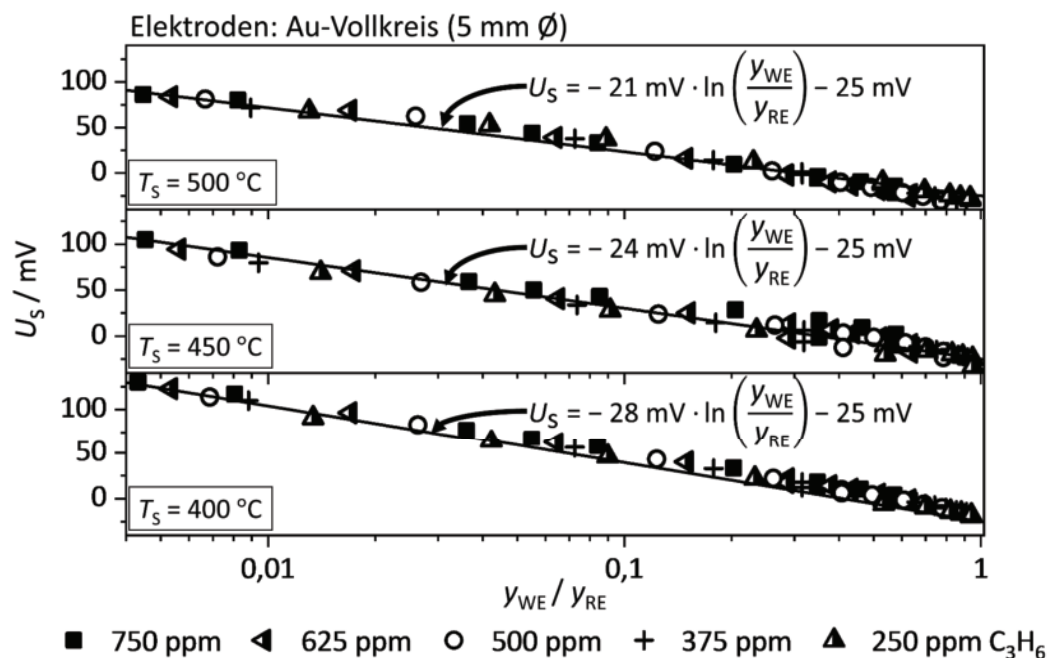


Abbildung 7.5: Sensorsignal unter Verwendung von Au-Vollkreis-Elektroden über dem logarithmierten Verhältnis der Stoffmengenanteile für verschiedene Referenz-Stoffmengenanteile y_{RE} und verschiedene Sensortemperaturen T_s . Die Linien sind Annäherungen, berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29).

7.3 Qualitative Beschreibung des Mechanismus der heterogenen Katalyse

In den vorangegangenen Unterkapiteln 7.1 und 7.2 konnte gezeigt werden, welchen immensen Einfluss die Geometrie, die Morphologie oder das Material der Elektroden auf das Sensorverhalten haben. Oftmals war es darüber hinaus nicht möglich, die gemessenen Sensorsignalwerte über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich mit der gängigen Theorie zur Mischpotential-Bildung in Einklang zu bringen. Dies führt zur Vermutung, dass die heterogen katalytische Aktivität das Sensorverhalten stark beeinflusst. Daher soll dieser Mechanismus und dessen Einfluss auf das Sensorsignal nun qualitativ näher betrachtet werden. Eine quantitative Beschreibung wird in Kapitel 10 folgen.

7.3.1 Heterogen katalysierte Gasphasenreaktion an poröser Elektrode

Unter Verwendung der Pt-Vollkreis-Elektroden ist zu erkennen, dass das Sensorsignal ab Erreichen einer gewissen Analyt-Konzentration keine weitere Signaländerung mehr erfährt, obwohl der Analytanteil weiter gesenkt wird, wie in Abbildung 7.1 zu sehen ist. Der Fall, dass die Messpunkte überhaupt von den berechneten Kurven abweichen, legt nahe, dass eine Transportlimitierung vorliegt. Das heißt, dass die in der 2. Halbzelle dosierte Propen-Konzentration gar nicht die TPB erreicht und somit dort die Propen-Oxidations-Reaktion (3.15) nicht bzw. nur in geringem Maße stattfindet. Die dosierte Propen-Konzentration wird somit in irgendeiner Form verringert, bevor die Moleküle die TPB erreichen. Somit wird die Mischpotential-Bildung limitiert. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das Platin eine Reaktion aus der Gasphase heraus heterogen katalysiert, in der das Propen zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt wird:



Hierbei werden keine Ladungsträger ausgetauscht und diese Reaktion hat keinen aktiven Anteil an der Signalbildung. Eine Rückreaktion wird in (7.1) vernachlässigt. Ein Schema der möglicherweise stattfindenden Vorgänge an der Elektrode und der TPB ist in Abbildung 7.6 dargestellt und wurde in der Literatur bereits in ähnlicher Form vorgestellt [40]. Propen und Sauerstoff diffundieren über die Gasphase von rechts in die poröse Platin-Elektrode ein, wobei der Stoffmengenanteil $y_{\text{C}_3\text{H}_6, \text{b}}$ weitestgehend der dosierten Menge entspricht. Entlang der Elektrode wird lokal die Konzentration des Analyten durch die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion (7.1) reduziert, wie es in dem Diagramm in Abbildung 7.6 zu sehen ist. Weiterhin kann Sauerstoff an der Elektrode adsorbieren und als Ion in den Elektrolyten eingebaut werden, wie bereits in (3.14) gezeigt. An der Dreiphasengrenzen selbst kann Propen mit den Oxidionen gemäß (3.15) umgesetzt werden, wobei Ladungsträger ausgetauscht werden. Dabei wird das elektrische Potential der Elektrode aktiv beeinflusst. Die erwähnte heterogen katalysierte Gasphasenreaktion beeinflusst

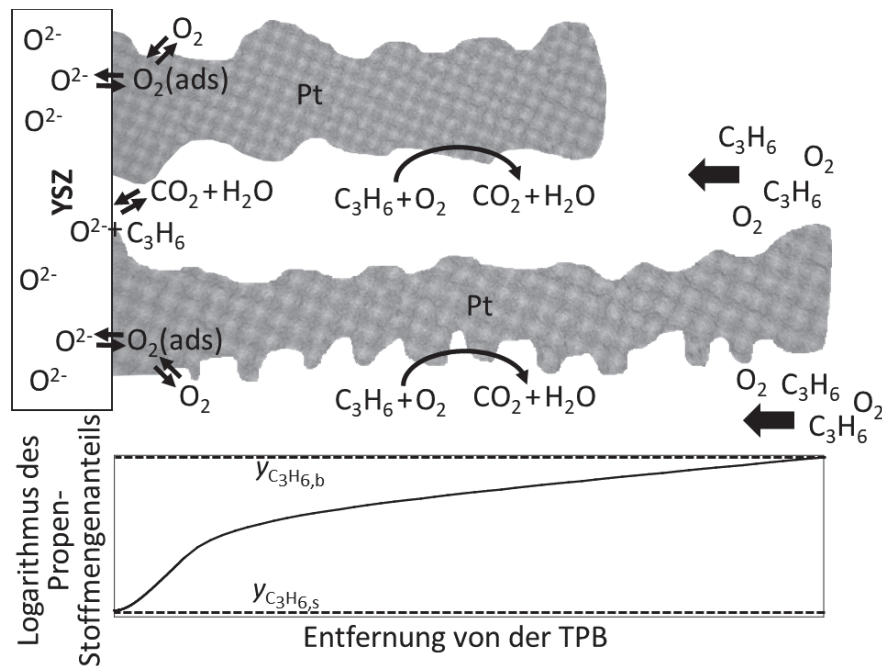


Abbildung 7.6: Schema möglicher stattfindender Vorgänge in der Nähe der Dreiphasengrenzen und der dazugehörige qualitative Verlauf des Stoffmengenanteils des dosierten Propenanteils $y_{C_3H_6,b}$ zum tatsächlich detektierten Stoffmengenanteil $y_{C_3H_6,s}$ an der Oberfläche. Propen und Sauerstoff diffundieren von rechts ein und werden zunächst zum Teil zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt. Sauerstoff adsorbiert und wird als Oxidion in die Keramik eingebaut. Diese Ionen können an der TPB mit Propen umgesetzt werden. Dabei findet ein Ladungsträgeraustausch statt, der zur Potentialbildung beiträgt.

ebenfalls passiv das Potential, da der Propen-Stoffmengenanteil $y_{C_3H_6,s}$ an der Oberfläche, der schließlich an der TPB zur Signalbildung führt, durch sie verringert wird.

Diese Vorgänge würden auch die von der Temperatur abhängige Charakteristik der Elektroden erklären. Die Kinetik der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion steigt exponentiell mit der Temperatur und verursacht jeweils einen verminderten Analyt-Stoffmengenanteil an der TPB. Daher ist dieser Effekt bei einer Sensortemperatur von 400 °C, verglichen mit 500 °C, weniger ausgeprägt. Die Potentialbildung wird jeweils einerseits durch das entstehende Mischpotential bestimmt, wobei Gleichung (3.29) gilt. Andererseits, bei zu hoher katalytischer Wirkung der Elektrode und somit stark reduziertem Analyt-Stoffmengenanteil, wird das Potential nur durch das thermodynamische Gleichgewicht der Sauerstoff-Reaktion bestimmt, entsprechend gilt hier Gleichung (3.31), wobei die maximal erreichbare Sensorspannung je Referenz-Analytanteil berechnet wird. Dazwischen gibt es einen Übergangsbereich, der durch eine Empfindlichkeit gekennzeichnet ist, die mit sinkendem Analyt-Stoffmengenanteil abnimmt (vgl. (B) in Abbildung 3.2 auf S. 17). Dieses Phänomen ist auch in Messdaten der Literatur zu finden, wobei zum Beispiel von zwei verschiedenen Empfindlichkeiten die Rede ist. Die

Empfindlichkeit für einen geringen Stoffmengenanteil ist dann ebenfalls geringer [59,89,90]. Die Steigung der Geraden sinkt womöglich auch mit erhöhter Sensortemperatur, da hier schon bei höherem Analyt-Stoffmengenanteil der Übergangsbereich (vgl. (B) in Abbildung 3.2 auf S. 17) erreicht wird, während bei niedriger Temperatur noch hauptsächlich die Mischpotential-Bildung (vgl. (C) in Abbildung 3.2 auf S. 17) über den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich bestimmend ist. Weiterhin sollte berücksichtigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Konzentration der Gaskomponente abhängt und damit nicht über den gesamten Messbereich gleich ist. Die Propen-Konzentration wird dann bei kleinem Stoffmengenanteil um einen anderen Faktor reduziert, als es für hohe Stoffmengenanteile der Fall ist.

Unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden, sinkt die Empfindlichkeit trotz allem mit steigender Temperatur, da auch hier der detektierte Analyt-Stoffmengenanteil durch die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion verringert wird. Die Messwerte können jedoch, wie in Abbildung 7.2 zu sehen war, vollständig mit der Annahme angenähert werden, dass das Sensorsignal nur vom Verhältnis der Analytanteile abhängig ist. Offensichtlich ist es mit der angepassten Geometrie möglich, die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion (7.1) einzudämmen, wodurch verglichen mit den Vollkreis-Elektroden mehr Analyt die TPB erreicht. Die Mischpotential-Bildung kann also im gesamten hier untersuchten Konzentrationsbereich mit der gängigen Mischpotential-Theorie (vgl. (C) in Abbildung 3.2) beschrieben werden.

Die Porosität der Platin-Schicht kann durch eine höhere Sintertemperatur verringert werden. Dadurch sollte die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion (7.1) aufgrund der geringeren Platin-Oberfläche reduziert sein. Es erreicht vergleichsweise mehr Propen die TPB und der durch die Reaktion (3.15) induzierte Ladungsträgeraustausch ist höher, wodurch auch das maximal erreichbare Mischpotential größer ist. Dies ist anhand der Steigung der berechneten Kurven in Abbildung 7.3 erkennbar, welche für die bei $T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$ gesinterten Pt-Elektroden, verglichen mit den bei $T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$ gesinterten Pt-Elektroden, größer ist. Hier steigt zudem die Empfindlichkeit mit der Betriebstemperatur. Dies entspricht der Theorie gemäß Gleichung (3.24). Im Gegensatz zu den niedriger gesinterten Elektroden gibt es keine Überlagerung mit dem Mechanismus der heterogenen Katalyse der Elektroden. Die Empfindlichkeit sinkt daher nicht mit zunehmender Sensortemperatur, da die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion die detektierte Analyt-Konzentration nicht zusätzlich senkt.

Ähnlich verhält es sich bei den Au-Gitter-Elektroden, deren Ergebnisse in Abbildung 7.4 gezeigt werden. Da die katalytische Aktivität von Au verglichen mit Pt gegenüber Propen geringer ausfällt, scheint die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion für die Au-Gitter-Elektroden kaum eine Rolle zu spielen, da die Messwerte stets nur vom Verhältnis der

Analyt-Konzentrationen abhängig sind. Ebenso gibt es kaum eine Veränderung der Empfindlichkeit mit variiertem Sensortemperatur. Wird hingegen die Au-Menge der Elektrode vergrößert, tritt die gleiche Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit wie bei den Pt-Elektroden auf. Dies ist der Fall bei den Au-Vollkreis-Elektroden in Abbildung 7.5. Zwar lassen sich die Messwerte unabhängig von der Temperatur mit der Mischpotential-Theorie aus Gleichung (3.29) annähern, mit steigender Temperatur ist jedoch eine geringere Empfindlichkeit festzustellen. Nach den bisherigen Vorstellungen ist dies auf die heterogen katalytische Aktivität der Elektrode zurückzuführen, die auch bei Au vorhanden ist. Dennoch ist die höchste Empfindlichkeit bei der Au-Vollkreis-Elektrode gefunden worden, da sie die größte Reaktionsfläche bei vergleichsweise geringer heterogen katalytischer Aktivität aufweist. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die Beschreibungen vor allem für den gezeigten Temperaturbereich angefertigt werden. Unabhängig von der Elektrodengeometrie wird bei höherer Temperatur ein kritischer Punkt erreicht, an dem die Abreaktion des Analyten an Au oder Pt den Ladungsträgeraustausch an der TPB stark limitiert und das Signal einer Sättigung unterliegt.

7.3.2 Überlegungen zum Auftreten der Offset-Spannung

In den gezeigten Messungen der Gitter- (vgl. Abbildung 7.2 auf S. 58) bzw. der Vollkreis-Elektroden (vgl. Abbildung 7.1 auf S. 56) aus Pt tritt eine Offset-Spannung auf. Interessant daran ist, dass für die niedrigste Temperatur von 400 °C die betragsmäßig größte Steigung und der betragsmäßig größte Offset hinsichtlich der Modell-Kurve zu finden ist. Messungen bei 500 °C weisen hingegen die kleinsten Offset-Spannungen auf, während hier die kleinsten Steigungen der Modell-Kurven zu finden sind.

Dies soll mit Abbildung 7.7 verdeutlicht werden, wobei der Betrag der Offset-Spannung über dem Betrag der Steigung der jeweiligen Modellkurve bei den drei gezeigten Sensortemperaturen aufgetragen ist. Der Trend zeigt eine jeweils erhöhte Offset-Spannung mit steigender Empfindlichkeit auf. Da es mit dem Messsystem bisher möglich gewesen ist, die Theorie mit Messungen zu validieren, sollte dies auch in Bezug auf die Offset-Spannung möglich sein. Hinsichtlich der Berechnung des Faktors B_1 gemäß (3.23) und der hier gewählten Definition von U_{off} in (3.28) wird der Zusammenhang aus Offset-Spannung und Steigung der Modell-Kurven ersichtlich.

Grundsätzlich ist eine Offset-Spannung nur existent, wenn die RE und WE (bei gleicher Gasdosierung) nicht zu 100 % identisch sind. Unterscheidet sich ihre Morphologie jedoch, könnte sich dies durch unterschiedliche kinetische Faktoren A_i der beteiligten Reaktionen äußern. Steigt der Wert von B_3 , wird, bei einer konstant abweichenden Kinetik der Vorfaktoren $A_{\text{C}_3\text{H}_6}$ und A_{O_2} an den beiden Elektroden, die Offset-Spannung direkt

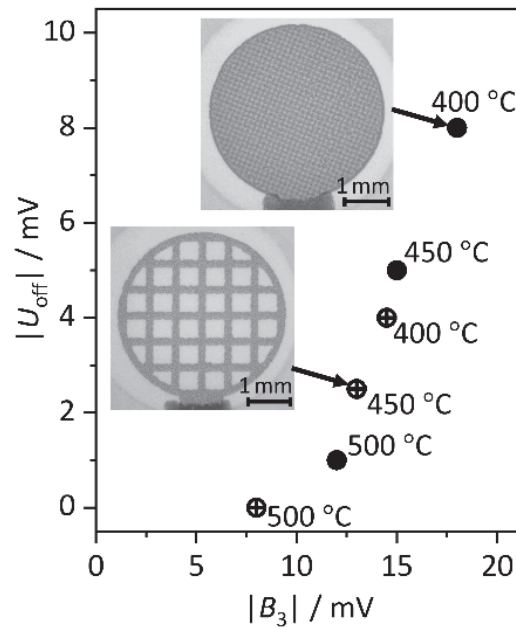


Abbildung 7.7: Betrag der Offset-Spannung U_{off} über dem Betrag der Steigung der Modellkurve B_3 für die verschiedenen Pt-Elektroden-Konfigurationen, jeweils für die Messung bei verschiedenen Sensortemperaturen.

proportional erhöht. Dies erklärt auch den jeweils steigenden Offset bei erniedrigter Sensortemperatur, welcher mit einer erhöhten Steigung der Modell-Kurve einhergeht.

Der höchste Offset, der bei den Au-Vollkreis-Elektroden bestimmt wird, folgt womöglich auch aus dieser Modellvorstellung. Die Empfindlichkeit ist hier ohnehin aufgrund der größten Reaktionsfläche bei vergleichsweise niedriger heterogen katalytischer Wirkung sehr groß. Kleine Unterschiede in der Morphologie machen sich hier aufgrund der größten Oberfläche besonders bemerkbar und geometrische oder morphologische Abweichungen äußern sich schließlich in einem hohen Offset-Wert.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass es mit der gängigen Mischpotential-Theorie, wie sie in Kapitel 3.2 erläutert wird, und der dazu erweiterten Theorie aus Kapitel 3.3 möglich ist, das Sensorverhalten unter Variation der Elektrodengeometrie und -materialien qualitativ zu beschreiben. Diese Erkenntnis dient als Grundlage zum Aufbau des FE-Modells, wobei deutlich wird, dass die heterogen katalytische Wirkung der Elektroden nicht vernachlässigt werden darf und daher als zentraler Bestandteil in die Berechnung mit einfließen sollte.

8 Mischpotential in Gemischen

Um das Verständnis der Mechanismen, die zur Mischpotential-Bildung beitragen, zu erweitern, wird in diesem Kapitel untersucht, inwiefern das Sensorsignal beeinflusst wird, wenn die Elektroden gleichzeitig mehr als einem Analyten ausgesetzt sind. Prinzipiell kann der bisher stets im Grundgas angenommene Sauerstoff ebenfalls als Analyt angesehen werden. Daher wird zunächst dessen Einfluss untersucht. Danach soll jeweils untersucht werden, inwiefern sich das Signal unter Variation der Propen-Konzentration mit und ohne einen weiteren Analyten (hier C_3H_8 , CO, NO oder NO_2) im Gemisch verhält.

8.1 Abhängigkeit des Sensorverhaltens vom Sauerstoffpartialdruck

Laut der Gleichung (3.29) spielt der Sauerstoffanteil keine Rolle mehr für das Sensorsignal, wenn die Sauerstoffkonzentration in beiden Halbzellen gleich ist. Diese Bedingung soll untersucht werden, um Sauerstoff als möglichen Quereinfluss zunächst auszuschließen. Daher wird analog zu den in Abschnitt 6.4 beschriebenen Messungen mit beidseitiger Analyt-Exposition der Sauerstoffanteil in den Halbzellen verändert. Die Konzentration ist jedoch jeweils in der 1. und 2. Halbzelle gleich. Beispielhaft ist eine ausgewertete Messung in Abbildung 8.1 für zwei Sauerstoffanteile aufgetragen. Hierbei ist kein nennenswerter Unterschied der Messung bei den bisher verwendeten 15 % gegenüber den 1,5 % Sauerstoffanteil zu erkennen. Für die hier untersuchten Stoffmengenanteile gibt es daher keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Bei Sauerstoffanteilen nahe dem zur Umsetzung des Propens stöchiometrischen Verhältnisses ist jedoch zu erwarten, dass sich ein deutlicherer Unterschied bei Variation des Propenanteils ergibt.

Das Sensorsignal für $ZnCr_2O_4$ kann ebenfalls mit der Mischpotential-Theorie gemäß Gleichung (3.29) beschrieben werden. Darüber hinaus kann mit dem Zinkchromit, auch unter Verwendung einer Vollkreis-Elektrodenform, bei Temperaturen bis zu 550 °C keine nennenswerte heterogen katalysierte Gasphasenreaktion aufgrund der heterogenen Katalyse erkannt werden. Dabei bleibt die Empfindlichkeit der $ZnCr_2O_4$ -Vollkreis-Elektroden unabhängig von der Temperatur (im hier untersuchten Bereich von 400 °C bis 550 °C) bei - 17 mV.

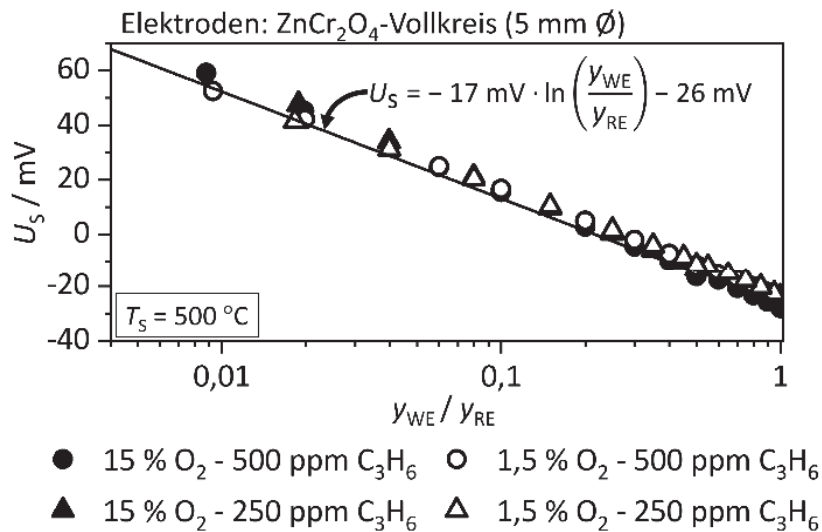


Abbildung 8.1: Sensorsignal unter Verwendung einer ZnCr_2O_4 -Vollkreis-Elektrode über dem logarithmierten Verhältnis der Stoffmengenanteile für verschiedene Referenz-Stoffmengenanteile y_{RE} . Die Annäherung ist mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29) berechnet.

Im Diagramm in Abbildung 8.1 sind der Übersicht halber nur zwei der untersuchten Sauerstoffanteile aufgetragen. Bei anderen Sauerstoffanteilen zwischen 15 % und 1,5 % konnte ebenfalls keine veränderte Empfindlichkeit festgestellt werden. Auch unter Verwendung anderer Materialien für die Elektrodenpaare ist keine Änderung der Empfindlichkeit bei Variation des Sauerstoffanteils messbar gewesen, wie es im Anhang E näher beschrieben wird. Ist das Verhältnis des Sauerstoffanteils der beiden Halbzellen gleich 1, kann das Sensorsignal daher als unabhängig vom absoluten Sauerstoffanteil im untersuchten Konzentrationsbereich angesehen werden.

8.2 Messablauf mit zwei Analyten

Um die Mischpotential-Bildung in Gemischen zu charakterisieren, wird erneut das Verhältnis der Analytanteile an der WE und RE variiert, während ein zweiter Analyt anwesend ist. Analog wird mit dem zweiten Analyten verfahren. Es wird jeweils als Referenz auch das Verhältnis der Analytanteile in Abwesenheit des jeweils anderen Analyten variiert. Hierfür wird das Messprofil, wie es in Abbildung 8.2 dargestellt ist, appliziert. In Abbildung 8.2 sind die Stoffmengenanteile der Analyten 1 und 2 (oberes und mittleres Diagramm) jeweils in der 1. Halbzelle (geschlossene Symbole) und in der 2. Halbzelle (offene Symbole) aufgetragen. Dabei handelt es sich um ein Beispiel, hier für die Gase C_3H_6 als Analyt 1 und NO_2 als Analyt 2. Das Profil lässt sich in vier Teilabschnitte gliedern. Pro Dosierungsabschnitt werden 16 Variationen des Analyt-Verhältnisses eingestellt, wobei zuerst eine grobe Variation des Verhältnisses in 0,1er Schritten erfolgt. Unterhalb von $y_{\text{WE}} / y_{\text{RE}} = 0,1$ wird in kleineren Schritten variiert. Zunächst wird in

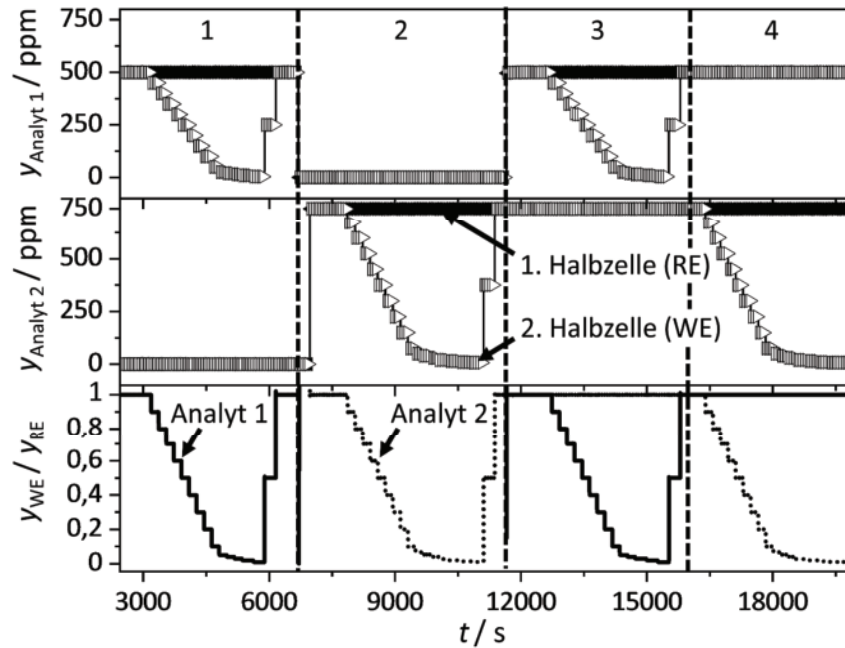


Abbildung 8.2: Beispielprofil einer Messung mit zwei Analyten. Das obere Diagramm zeigt die dosierten Stoffmengenanteile des 1. Analyten, während im mittleren Diagramm analog der Verlauf des 2. Analyten in den beiden Halbzellen dargestellt ist. Im unteren Diagramm ist das Verhältnis der Analytanteile beider Analyten eingetragen. Das Messprofil kann in vier Teilabschnitte unterteilt werden: 1) Variation des Analyt 1-Verhältnisses, 2) Variation des Analyt 2-Verhältnisses, 3) Variation des Analyt 1-Verhältnisses unter Anwesenheit von Analyt 2 und 4) Variation des Analyt 2-Verhältnisses unter Anwesenheit von Analyt 1.

Teilabschnitt 1 ein stufenförmiges Konzentrationsprofil des 1. Analyten in der 2. Halbzelle, in der sich die WE befindet, dosiert. Dabei enthält das Gemisch an der RE ebenfalls den 1. Analyten. Im Unterschied zu den in Kapitel 6.2 gezeigten Messungen wird hierbei nur ein Referenz-Stoffmengenanteil y_{RE} verwendet. In Teilabschnitt 2 in Abbildung 8.2 wird analog zu Teilabschnitt 1 das Verhältnis der Stoffmengenanteile von Analyt 2 variiert, während kein Analyt 1 mehr dosiert wird. In Teilabschnitt 3 wird erneut das Gasprofil aus Teilabschnitt 1 dosiert, jedoch diesmal in Anwesenheit von Analyt 2. Dessen Konzentration ist in beiden Halbzellen konstant und gleich groß. Analog wird in Teilabschnitt 4 das Gasprofil von Analyt 2 aus Teilabschnitt 2 dosiert, während der Analyt 1 anwesend ist. Beide Halbzellen enthalten den Analyten 1 mit konstantem Analyt-Verhältnis y_{WE} / y_{RE} . Im Folgenden (Abbildung 8.3 bis Abbildung 8.6) werden die Messergebnisse veranschaulicht, wobei jeweils beispielhaft Einzelmessungen gezeigt werden. Die Untersuchungen werden bei verschiedenen Betriebstemperaturen (400 °C bis 550 °C) und Elektrodenkonfigurationen durchgeführt. Qualitativ ist bei der Variation der Sensortemperatur, zumindest bezogen auf die Querempfindlichkeit von Analyt 1 auf 2 und umgekehrt, kaum eine Veränderung zu sehen.

8.3 C₃H₈/C₃H₆-Gemisch

Zunächst wird untersucht, wie sich das Sensorsignal in einem Gemisch aus Propen und Propan verhält. Die Auswertung einer solchen Messung ist beispielhaft für eine Pt-Gitter-Elektrode, eingebrannt bei 1200 °C, in Abbildung 8.3 dargestellt. Im Diagramm ist erneut eine Annäherung gemäß Gleichung (3.29) der Messwerte für Propen (ohne Anwesenheit von Propan) eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass nicht alle Messwerte mit der Geraden angenähert werden können. Offenbar ist die heterogene Katalyse auch an der bei hoher Temperatur eingebrannten Pt-Gitter-Elektrode bei der hier gewählten Betriebstemperatur von 550 °C nicht mehr zu vernachlässigen. Wird das dosierte Profil des Stoffmengenanteils von Propen in Anwesenheit von 1500 ppm Propan (C₃H₈) wiederholt, ergibt sich in der Auswertung die gleiche Korrelation aus Sensorsignal und variiertem Propen-Stoffmengenanteil. Wird die Propan-Konzentration variiert, ergeben sich ebenfalls, unabhängig davon, ob Propen zusätzlich dosiert wird, die gleichen Messwerte. Der Zusammenhang wird in dieser Form auch für andere Betriebstemperaturen gesehen.

Diese Untersuchung verdeutlicht, dass die Anwesenheit von Propan keinerlei Einfluss auf das Sensorverhalten hat. Dies ist jedoch schon darin begründet, dass das Sensorsignal im Allgemeinen keine Reaktion auf Propan zeigt, wie die Empfindlichkeit von - 0,2 mV der eingezeichneten Modellkurve zeigt. Eine Erklärung hierfür kann in der Reaktionsträgheit der Alkane gefunden werden. Da diese mit ihren stabilen Einfachbindungen, gegenüber den Doppelbindungen der Alkene, hohe Bindungsenergien aufweisen, scheint die Oxidation des Propans an der Elektrode kaum stattzufinden. Bei der Berechnung der Stromdichte für Propan gemäß Gleichung (3.17) müsste dann für den kinetischen Parameter $A_{C_3H_8}$ gelten, dass dieser nahezu 0 ist.

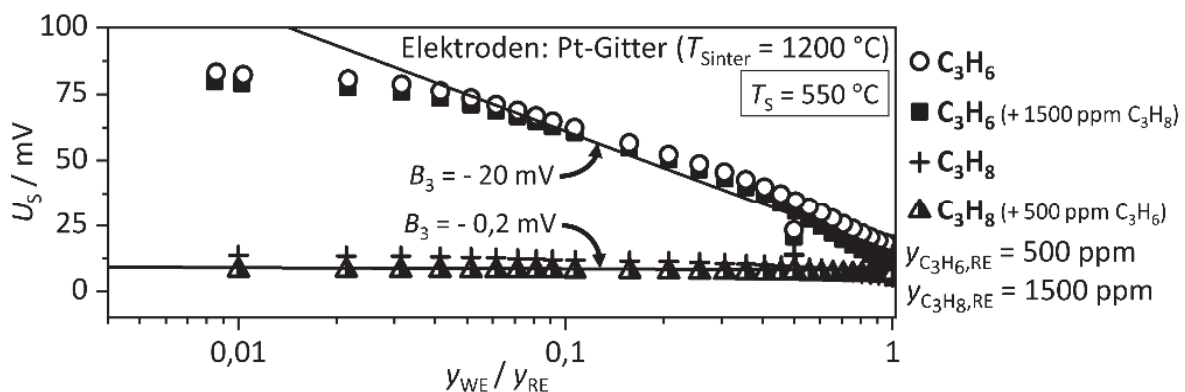


Abbildung 8.3: Auswertung der Messungen mit Propen und Propan als Analyten unter Verwendung der bei $T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$ gesinterten Pt-Gitter-Elektrode. Die Bezeichnung (in Formatierung „Fett“) der Symbole zeigt, welches Analyt-Verhältnis variiert wird. In Klammer steht jeweils, falls dosiert, welcher Analyt währenddessen zusätzlich (konstant) anwesend war. Die Linien sind Annäherungen berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29), wobei die jeweilige Steigung eingetragen ist.

8.4 CO/C₃H₆-Gemisch

Wie bereits in den Grundlagen erwähnt, wird in der Literatur häufig Kohlenmonoxid als Analyt untersucht. Gründe dafür sind die gesundheitsschädigende Wirkung dieses geruchlosen Gases, welches vor allem in Verbrennungsprozessen entsteht. Daher soll es auch hier in Verbindung mit Propen untersucht werden. In Abbildung 8.4 sind die zugehörigen Messungen mit den bei 975 °C gesinterten Pt-Gitter-Elektroden und den ZnCr₂O₄-Vollkreis-Elektroden zu sehen.

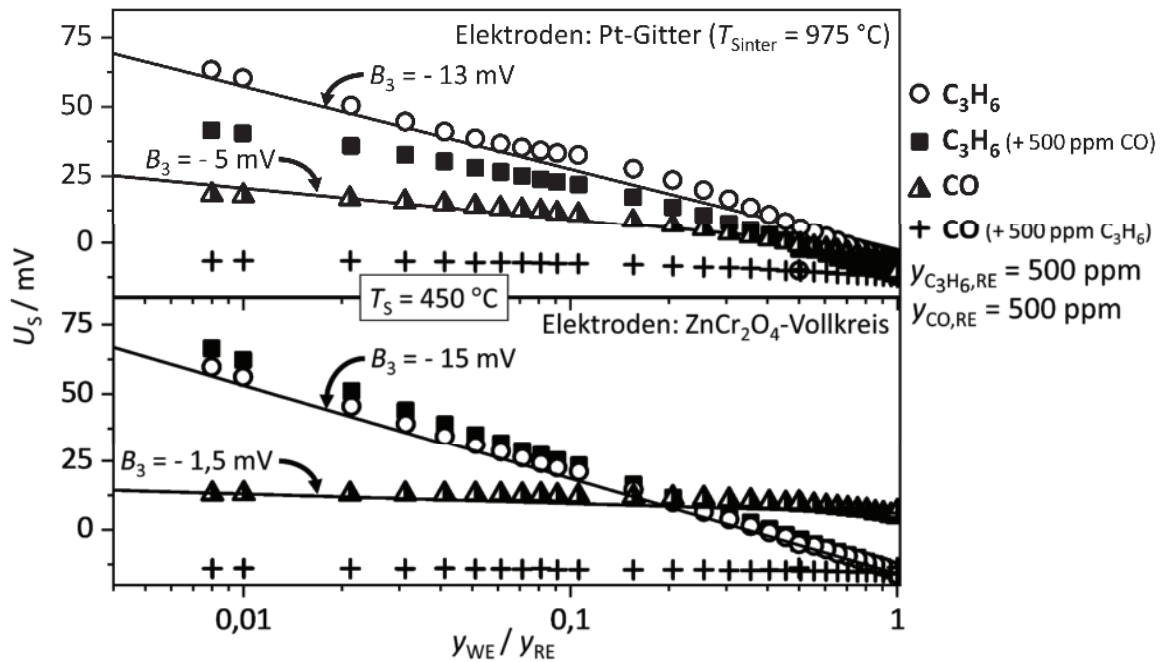


Abbildung 8.4: Auswertung der Messungen mit Propen und Kohlenmonoxid als Analyten unter Verwendung der Pt-Gitter-Elektroden (oben), die bei 975 °C gesintert wurden, bzw. der ZnCr₂O₄-Vollkreis-Elektroden (unten). Die Bezeichnung (in Formatierung „Fett“) der Symbole zeigt, welches Analyt-Verhältnis variiert wird. In Klammer steht jeweils, falls dosiert, welcher Analyt währenddessen zusätzlich (konstant) anwesend war. Die Linien sind Annäherungen berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29), wobei die jeweilige Steigung eingetragen ist.

8.4.1 Verhalten der bei 975 °C gesinterten Pt-Gitter-Elektroden

Wie im oberen Diagramm in Abbildung 8.4 zu sehen ist, ist das Sensorsignal jeweils nur vom Verhältnis der Stoffmengenanteile an der RE und der WE abhängig. Hierfür ist die Messung mit alleiniger Propen-Dosierung durch eine Gerade gemäß Gleichung (3.29) angenähert. Wird nur Kohlenmonoxid dosiert, zeigt sich eine geringere Empfindlichkeit des Sensors auf eine Variation des CO-Anteils. Ist der zweite Analyt anwesend, wobei jeweils (falls dosiert) ein Stoffmengenanteil von 500 ppm gewählt wird, verringert sich sowohl die Charakteristik für das Verhalten bei Propen- als auch bei Kohlenmonoxid-Variation. Dieser Effekt könnte einerseits darauf zurückgeführt werden, dass CO und C₃H₆ um Adsorptionsplätze an der

Elektrode konkurrieren, wie es in Kapitel 3.3.5 auf S. 18 beschrieben wird. So inhibiert die Anwesenheit von CO die Reaktion von C_3H_6 an der Elektrode, sodass der Ladungsträgeraustausch limitiert ist. Dieser charakteristische Effekt ist für Pt-Katalysatoren bereits bekannt [154,155]. Analog dazu wird die Empfindlichkeit auf CO durch C_3H_6 -Anwesenheit verringert. Dies würde bedeuten, dass die verfügbaren Reaktionsplätze an der Elektrode einen immensen Einfluss auf das Signal haben können. Allerdings wird die Empfindlichkeit im Gemisch $C_3H_6 + CO + O_2$ dadurch verändert, dass das Mischpotential nicht aus den Paaren $CO + O_2$ und $C_3H_6 + O_2$ gebildet wird. Das Mischpotential bildet sich, wie im Abschnitt 3.3.4 auf S. 17 beschrieben, an dem Punkt, an dem der Nettostrom von C_3H_6 , CO und O_2 zu Null wird. Dieser Mechanismus wird in Abschnitt 8.5.4 auf S. 75 im Detail beschrieben.

8.4.2 Verhalten an $ZnCr_2O_4$ -Elektroden

Eine weniger ausgeprägte Affinität zu CO zeigt laut Fujio et al. [156] das Zinkchromit. Wie im unteren Diagramm in Abbildung 8.4 zu sehen ist, fällt das Sensorverhalten hier anders aus. Im Gegensatz zur Pt-Elektrode zeigt sich beim $ZnCr_2O_4$ keine nennenswerte Veränderung der Empfindlichkeit bezüglich der Variation von C_3H_6 , wenn CO anwesend ist. Entsprechend ist auch kaum eine Empfindlichkeit auf CO festzustellen. Die Offset-Spannung beträgt immer wenn C_3H_6 in der Atmosphäre ist - 16 mV, also auch wenn sich CO im Gemisch befindet. Bei der Messung ohne C_3H_6 , wobei nur CO dosiert wird, ist der Offset hingegen nahezu 0. Dies zeigt, dass die Affinität des $ZnCr_2O_4$ zu C_3H_6 verglichen mit CO überwiegt, da der Offset nur durch die Propen-Kinetik bestimmt wird. Es bildet sich kein aus der CO- und C_3H_6 -Kinetik gemischter Offset-Wert, da die Offset-Spannung im Gemisch aus $CO + C_3H_6$ stets dem Offset-Wert bei Dosierung von nur C_3H_6 entspricht. Wäre die Affinität zu beiden Analyten gleich groß, würde sich anhand der Beschreibungen zur Offset-Spannung in Abschnitt 7.3.2 auf S. 65 ein gemischter Offset-Wert ergeben. Ein Beispiel für einen solchen Fall wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

8.5 NO_2/C_3H_6 -Gemisch

Zuletzt wird Stickstoffdioxid als weiterer Analyt untersucht. Es ist nicht nur aufgrund seiner Präsenz in Abgasen, vor allem bei Dieselmotoren, von Interesse. In Bezug auf die Mischpotential-Sensorik sind darüber hinaus die Reaktionswege verändert. Während Propen oxidiert wird, kann NO_2 hier prinzipiell nur reduziert werden. Der Ladungsträgeraustausch ist bei dessen Reaktion an der Dreiphasengrenze daher umgekehrt verglichen mit einer Oxidation der Gaskomponente.

8.5.1 Verhalten an ZnCr_2O_4 -Elektroden

Im oberen Diagramm in Abbildung 8.5 ist die Auswertung unter Verwendung von ZnCr_2O_4 als Elektrodenmaterial aufgetragen. Gegenüber dem bekannten Verhalten bei Propen-Dosierung ist zu erkennen, dass sich bei Variation des Stickstoffdioxidanteils eine umgekehrte Empfindlichkeit ergibt. Diese ist betragsmäßig kleiner verglichen mit Propen. Interessanterweise scheint sich die Empfindlichkeit auf eine C_3H_6 -, sowie NO_2 -Variation unter Anwesenheit des jeweils anderen Analyten betragsmäßig zu vergrößern. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt wird im Abschnitt 8.5.4 ausgeführt.

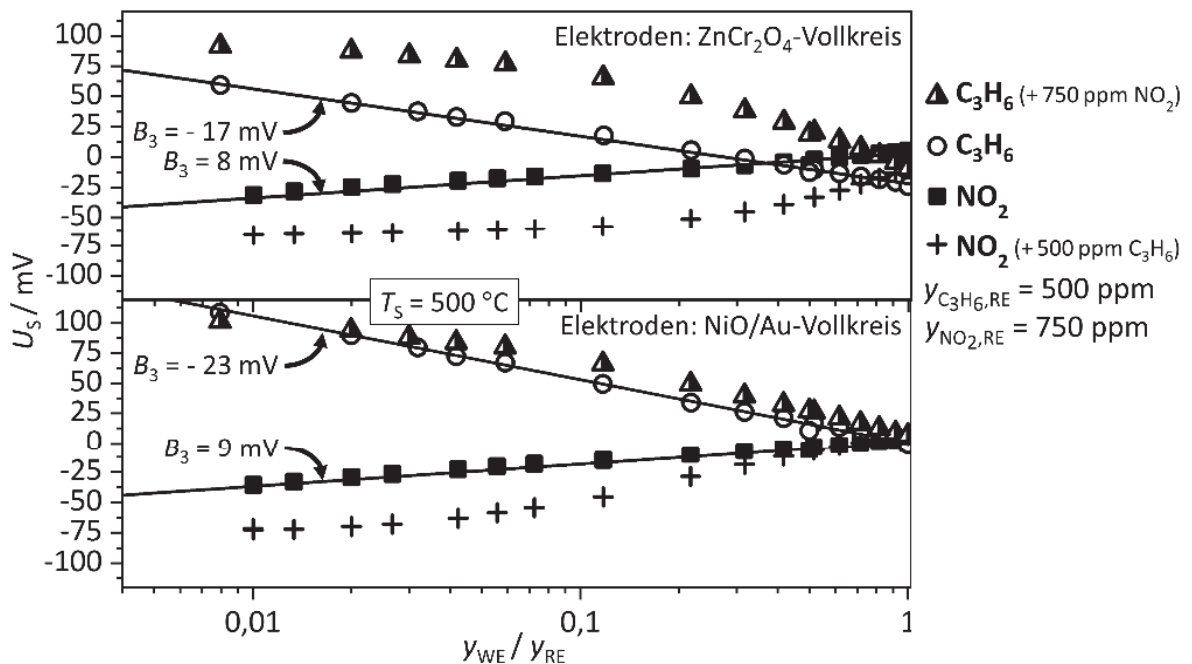


Abbildung 8.5: Auswertung der Messungen mit Propen und Stickstoffdioxid als Analyten unter Verwendung von ZnCr_2O_4 (oben) bzw. von NiO/Au (unten) als Elektrode. Die Bezeichnung (in Formatierung „Fett“) der Symbole zeigt, welches Analyt-Verhältnis variiert wird. In Klammer steht jeweils, falls dosiert, welcher Analyt währenddessen zusätzlich (konstant) anwesend ist. Die Linien sind Annäherungen, berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29), wobei die jeweilige Steigung eingetragen ist.

Betrachtet man das Verhalten bei Variation des einen Analyten unter Anwesenheit des zweiten Analyten, zeigt sich bei der ZnCr_2O_4 -Elektrode, dass die Messwerte für kleine Verhältnisse einer Sättigung unterliegen. Dieses Verhalten war vor allem auf die heterogene Katalyse, wie in Kapitel 7 beschrieben wird, zurückzuführen. Wird jedoch nur NO_2 oder nur C_3H_6 dosiert, ist keine Sättigung des Signals zu sehen. Möglicherweise kommt hier das in Kapitel 3.3.5 auf S. 18 beschriebene Verhalten bei limitierten Reaktionsplätzen zum Tragen. Wird im Gemisch $\text{NO}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$ der Propenanteil verringert, ist zunächst ein linearer Anstieg (in der halblogarithmischen Auftragung) des Sensorsignals zu sehen. Ab einem Verhältnis von etwa 0,1 verringert sich jedoch die Empfindlichkeit auf die Variation

des Propenanteils, da die Besetzung der Adsorptionsplätze an der Elektrode nun primär durch NO_2 bestimmt wird. Die C_3H_6 -Konzentration ist zu klein und der Einfluss dieses Analyten auf das Signal nimmt ab, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorption ebenfalls konzentrationsabhängig ist [96, S. 215–218]. Offenbar ist die Affinität des ZnCr_2O_4 gegenüber C_3H_6 und NO_2 etwa gleich groß, da dieses Verhalten analog bei der Variation des NO_2 -Anteils auftritt. Dies wird auch bzgl. der Offset-Spannung deutlich. Für diese gilt, wenn nur C_3H_6 dosiert wird, $U_{\text{off},\text{C}_3\text{H}_6} = -22 \text{ mV}$. Wird hingegen nur NO_2 dosiert gilt $U_{\text{off},\text{NO}_2} = +3 \text{ mV}$. Im Gemisch ist die Offset-Spannung bei $-9,3 \text{ mV}$ zu finden, was in etwa dem Mittelwert von $U_{\text{off},\text{C}_3\text{H}_6}$ und $U_{\text{off},\text{NO}_2}$ entspricht. Hier ist daher eine unterschiedliche Besetzung der Adsorptionsplätze der beiden Elektroden verantwortlich für das veränderte Sensorverhalten.

8.5.2 Verhalten an NiO/Au-Elektroden

Unter Verwendung von NiO/Au als Elektrodenmaterial ergibt sich ein gegenüber ZnCr_2O_4 -Elektroden signifikant verändertes Verhalten. Die Ergebnisse sind im unteren Diagramm in Abbildung 8.5 dargestellt. Zunächst ist die betragsmäßige Empfindlichkeit auf Propen größer als auf Stickstoffdioxid. Daher scheint die Affinität zu NO_2 bei NiO/Au grundsätzlich geringer auszufallen. Dies spiegelt sich auch im Sensorverhalten wider. Wird die Propen-Konzentration an der WE variiert, sind die Messwerte nahezu identisch zur Untersuchung ohne zweiten Analyten und in Anwesenheit von 750 ppm NO_2 . Wird hingegen die NO_2 -Konzentration an der WE variiert, während zusätzlich 500 ppm Propen dosiert wird, ist ein Anstieg der Empfindlichkeit zu erkennen. Gegenüber dem Sensor mit ZnCr_2O_4 -Elektroden ist das Verhalten in diesem Fall relativ ähnlich. Hier wird deutlich, dass die Adsorptionsplätze überwiegend von dem Analyten, zu dem eine stärkere Affinität vorliegt, besetzt werden. Trotz allem verschwindet die Empfindlichkeit gegenüber einem Analyten, zu dem eine geringe Affinität vorliegt, nicht vollständig nur aufgrund dessen, dass ein Analyt mit höherer Adsorptionskinetik im Gemisch anwesend ist. Schließlich kann auch eine Signaländerung bei NO_2 -Variation gemessen werden, auch wenn C_3H_6 anwesend ist. Für eine modellhafte Beschreibung der Mischpotential-Bildung muss daher nicht nur das Reaktionsschema berücksichtigt werden, welches zum Ladungsaustausch und der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion führt, im Prinzip muss auch die Adsorptionskinetik jedes einzelnen Analyten bekannt sein.

8.5.3 Verhalten an Pt-Gitter-Elektrode

Wird Platin als Elektrodenmaterial verwendet, zeigt sich ein deutlich verändertes Verhalten gegenüber dem Zinkchromit und Nickeloxid-Gold-Gemisch. In Abbildung 8.6 sind die ausgewerteten Messungen hinsichtlich der NO_2 - und C_3H_6 -Empfindlichkeit zu sehen. Grundsätzlich ist bei der Verwendung der Pt-Elektrode auffällig, dass die Signaländerung

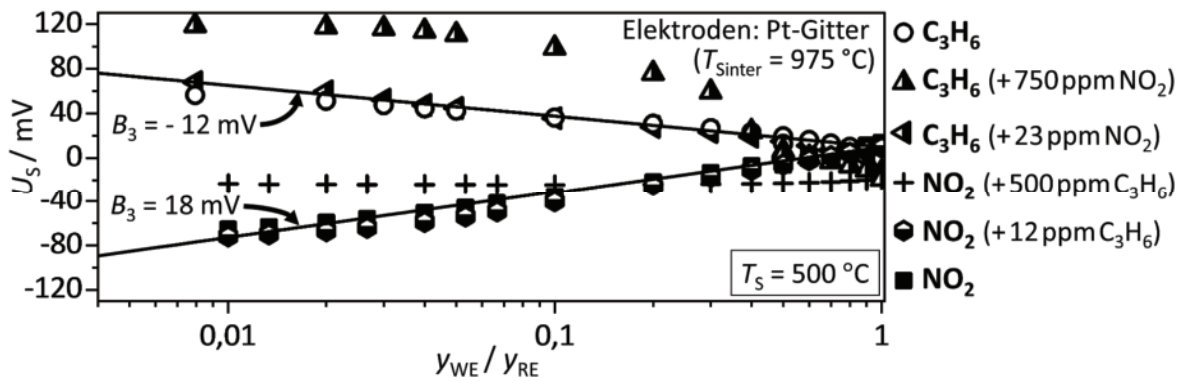


Abbildung 8.6: Auswertung der Messungen mit Propen und Stickstoffdioxid als Analyten unter Verwendung der Pt-Gitter-Elektrode. Die Bezeichnung (in Formatierung „Fett“) der Symbole zeigt welches Analyt-Verhältnis variiert wird. In Klammer steht jeweils, falls dosiert, welcher Analyt währenddessen zusätzlich (konstant) anwesend war. Die Linien sind Annäherungen, berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29), wobei die jeweilige Steigung eingetragen ist.

bei NO_2 -Variation größer als bei C_3H_6 -Variation ist. In Bezug auf die soeben beschriebenen Materialien ist das Verhalten auf diese beiden Analyten umgekehrt. Ähnlich ist jedoch, dass die Empfindlichkeit bei Propen-Variation steigt, wenn zusätzlich 750 ppm NO_2 dosiert wird. Hingegen verringert sich die Empfindlichkeit auf NO_2 , wenn 500 ppm C_3H_6 dem Gemisch hinzugefügt werden, deutlich. Analog zu den bisher verwendeten Erklärungen, ist die verminderte NO_2 -Empfindlichkeit womöglich auch hier auf blockierte Reaktionsplätze zurückzuführen. Obwohl die Empfindlichkeit, bei jeweils alleiniger Dosierung des Analyten, gegenüber Propen grundsätzlich geringer ist, scheint die Adsorptionskinetik für Propen verglichen mit der von Stickstoffdioxid höher zu sein.

Zur Bestätigung dieser Erklärungen wird das Messprofil mit geringeren Konzentrationen des jeweils nicht variierten zweiten Analyten durchgeführt. Wie im Diagramm in Abbildung 8.6 zu sehen, ist die Empfindlichkeit sowohl bzgl. NO_2 , als auch bzgl. C_3H_6 bei alleiniger Dosierung und in Anwesenheit von 12 ppm C_3H_6 bzw. 23 ppm NO_2 identisch. Diese Ergebnisse bestätigen, dass für die Modellierung der Vorgänge an den Elektroden die Kenntnis der Anzahl an verfügbaren Adsorptionsplätzen von zentraler Bedeutung ist.

8.5.4 Mechanismus bei NO_2 - und C_3H_6 -Dosierung

Im Gemisch mit den Analyten Stickstoffdioxid und Propen ist in den Messungen meist eine Erhöhung der jeweiligen Empfindlichkeiten gegenüber den Messungen bei alleiniger Dosierung des jeweiligen Analyten gesehen worden. Erwarten könnte man, dass aufgrund der Anwesenheit eines zweiten Analyten die Empfindlichkeit verringert wird, da Reaktionsplätze blockiert werden. Denkbar wäre, dass auch hier die heterogene Katalyse

an den Elektroden ein bestimmender Faktor ist. Das NO_2 könnte in Anwesenheit von C_3H_6 an der Elektrode zu einer reduzierten Spezies umgesetzt werden. Mögliche Mechanismen dafür sind zum Beispiel aus der selektiven katalytischen Reduktion mit Kohlenwasserstoffen bekannt [157,158]. Die reduzierte Spezies kann dann an der TPB mit Oxidionen oxidiert werden und schließlich die Empfindlichkeit von Propen vermeintlich verstärken. Ebenso möglich ist, dass das thermodynamische Gleichgewicht von NO/NO_2 das Sensorsignal beeinflusst. In Anwesenheit von Propen könnte das Gleichgewicht je nach C_3H_6 - und NO_2 -Konzentration verschoben sein. Diese Effekte können nicht völlig ausgeschlossen werden, es wird aber die folgende Modellvorstellung vorgeschlagen.

Werden analog zu den Erklärungen zur Mischpotential-Bildung in Kapitel 3.2 bzw. 3.3.4 die Stromdichten der einzelnen Reaktionen aufgetragen, ergibt sich für die Sauerstoff-Reaktion die gepunktete Kurve in Abbildung 8.7. In der Abbildung ist im Gegensatz zu Abbildung 3.1 auf S. 13 und Abbildung 3.3 auf S. 18 der Betrag der Stromdichte in halb-logarithmischer Darstellung, dem sogenannten Tafel-Plot, aufgetragen. Dies ermöglicht eine detaillierte Auflösung der geringeren Stromdichten. Die durchgezogenen Kurven in Abbildung 8.7 stehen für die Propen-Reaktion. Die dickere Kurve könnte für eine, verglichen mit der dünneren Kurve, erhöhte Propen-Konzentration stehen. Gemäß Gleichung (3.12) steigt der mittlere Strombetrag mit der Analyt-Konzentration. Wie bereits analog dazu in Abbildung 3.1 gezeigt, bildet sich das Mischpotential im Gemisch $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ an dem Potential bei betragsmäßig gleicher Stromdichte der Propen- und Sauerstoff-Reaktion. In Abbildung 8.7a) entspricht dies schließlich dem Schnittpunkt der Kurven, welcher dort durch die gestrichelten Kurven eingezeichnet ist. Würde nun die Propen-Konzentration variiert, ist eine Sensorsignaländerung von $\Delta U_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2}$ gemäß den Schnittpunkten der beiden Propen-Kurven mit der Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion messbar. Ist nun ein zweiter Analyt anwesend, so wie hier NO_2 , bildet sich das Mischpotential wenn folgende Bilanzierung (analog zu Gleichung (3.32) auf S. 17) gültig ist:

$$j_{\text{O}_2} + j_{\text{C}_3\text{H}_6} + j_{\text{NO}_2} = 0 \quad (8.1)$$

In Abbildung 8.7b) und c) ist die Stromdichte für NO_2 und O_2 der Übersicht halber bereits in der summierten Kurve (Strich-Punkt-Kurve) dargestellt. Das Mischpotential ist dann am Schnittpunkt der Stromkurve der Propen-Reaktion $j_{\text{C}_3\text{H}_6}$ und der summierten Stromdichte ($j_{\text{O}_2} + j_{\text{NO}_2}$) zu finden. Die Signaländerung $\Delta U_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2+\text{NO}_2}$ bei Variation des Propenanteils bei zusätzlicher NO_2 -Dosierung in Abbildung 8.7b) ist aufgrund der verschobenen Schnittpunkte größer als bei $\Delta U_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2}$.

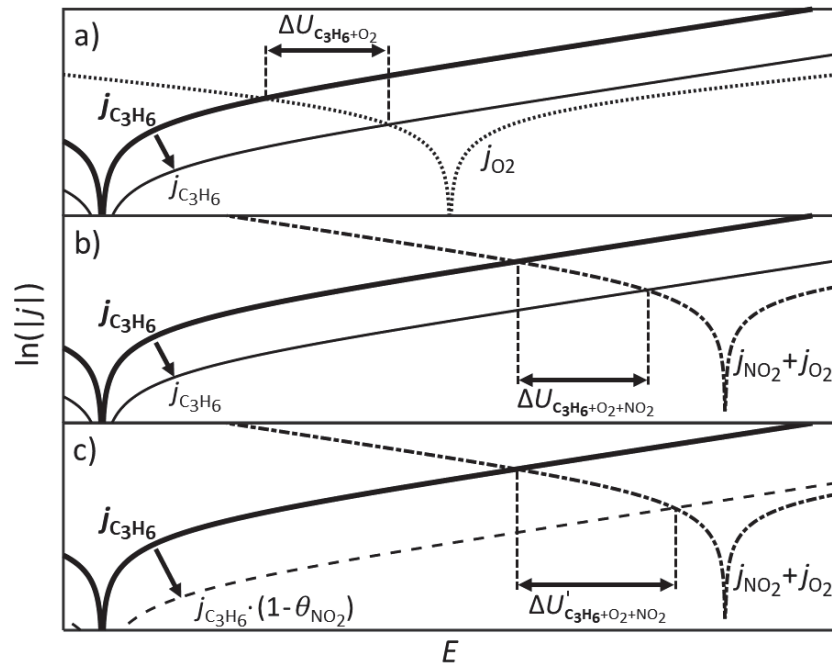


Abbildung 8.7: Qualitative Darstellung der logarithmischen, betragsmäßigen Stromdichten für eine konkurrierende Propen-, Stickstoffdioxid- und Sauerstoff-Reaktion über dem Elektrodenpotential. Die unterschiedlichen Dicken der Kurven der Propen-Reaktion stehen für zwei verschiedene Konzentrationen. Das Mischpotential entsteht bei Anwesenheit von NO_2 nicht nur im Schnittpunkt mit der Stromkurve der O_2 -Reaktion (a), sondern im Schnittpunkt mit der summierten Stromkurve der $\text{O}_2 + \text{NO}_2$ -Reaktion (b). Außerdem wird in (c) die Besetzung der Reaktionsplätze der Elektrode berücksichtigt. Die Sensorsignaländerung bei Variation der Propen-Konzentration ist dann größer bei Bilanzieren mit der Stromdichte der NO_2 -Reaktion ($\Delta U'_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2+\text{NO}_2}$) verglichen mit derer der O_2 -Reaktion ($\Delta U_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2}$).

In Kapitel 3.3.5 auf S. 18 ist beschrieben, inwiefern das Mischpotential beeinflusst wird, wenn eine begrenzte Anzahl an Reaktionsplätzen berücksichtigt wird. Da die Adsorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration abhängig ist, könnte die Stromdichte der Propen-Reaktion bei kleinen Konzentrationen zusätzlich verringert sein. Ist der NO_2 -Anteil deutlich größer bzgl. C_3H_6 , dominiert die Adsorption von NO_2 , sodass weniger C_3H_6 an der TPB zum Ladungsträgeraustausch verglichen mit der Besetzung der Reaktionsplätze ohne NO_2 beiträgt. Dieser Fall ist in Abbildung 8.7c) dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Sensorsignaländerung $\Delta U'_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2+\text{NO}_2}$ im Vergleich von Abbildung 8.7b) zu c) steigt. Mit diesen Modellvorstellungen ist die erhöhte Empfindlichkeit auf Variation des Propenanteils bei zusätzlicher NO_2 -Dosierung erklärbar. Dieser Mechanismus ist im Hinblick auf die Messdaten in Abbildung 8.6 nicht nur für den NO_2 -Anteil von 750 ppm sondern auch für die 23 ppm gültig. Jedoch wäre die Stromdichte der NO_2 -Reaktion bei letzterem Anteil auf einem ähnlichen Niveau verglichen mit der O_2 -Reaktion. Schließlich wäre die Signaländerung bei 23 ppm NO_2 -Anteil $\Delta U_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2}$ identisch mit $\Delta U'_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2+\text{NO}_2}$. Dies erklärt auch unter Berücksichtigung der Besetzung der Reaktionsplätze, dass die Signaländerung bei

C_3H_6 -Variation gleich groß ohne zusätzliches NO_2 und mit dem geringen NO_2 -Anteil von 23 ppm ist. In Abhängigkeit des Anteils des jeweils zweiten Analyten spielt die Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion daher bei großen Konzentrationen der Analyten eine untergeordnete Rolle.

Ebenso kann die Empfindlichkeit der Elektrode bezüglich eines Analyten vermindert werden, wie es der Fall für die Dosierung von CO und C_3H_6 (siehe Abbildung 8.4) war. Da CO, anders als das Beispiel mit NO_2 in Abbildung 8.7, eher durch einen anodischen Strom geprägt ist, ist der Schnittpunkt der Stromdichten dann bei kleineren Potentialen. Die maximal mögliche Spannungsänderung ist dann geringer als bei der Konkurrenz von Propen- und Sauerstoff-Reaktion. Diese Zusammenhänge sollen später in der Simulation bestätigt werden. Hierbei müsste es nach den bisherigen Modellvorstellungen möglich sein, aus den Einzelreaktionen und einer Adsorptionskinetik das aufgenommene Sensorverhalten im Gemisch nachzubilden.

8.6 NO/ NO_2 -Gemisch

Anhand der soeben beschriebenen Mechanismen in Gemischen konnte erkannt werden, dass die durch die Sauerstoff-Reaktion induzierte Stromdichte zumeist eine untergeordnete Rolle spielt. Ein qualitativer Nachweis dessen soll nun anhand der Mischpotential-Theorie am Gemisch NO/ NO_2 erarbeitet werden, wobei die Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion gänzlich vernachlässigt werden soll. Zunächst werden Messungen mit variierendem Verhältnis y_{NO_2} / y_{NO_x} betrachtet. Dabei wird jeweils das Verhältnis

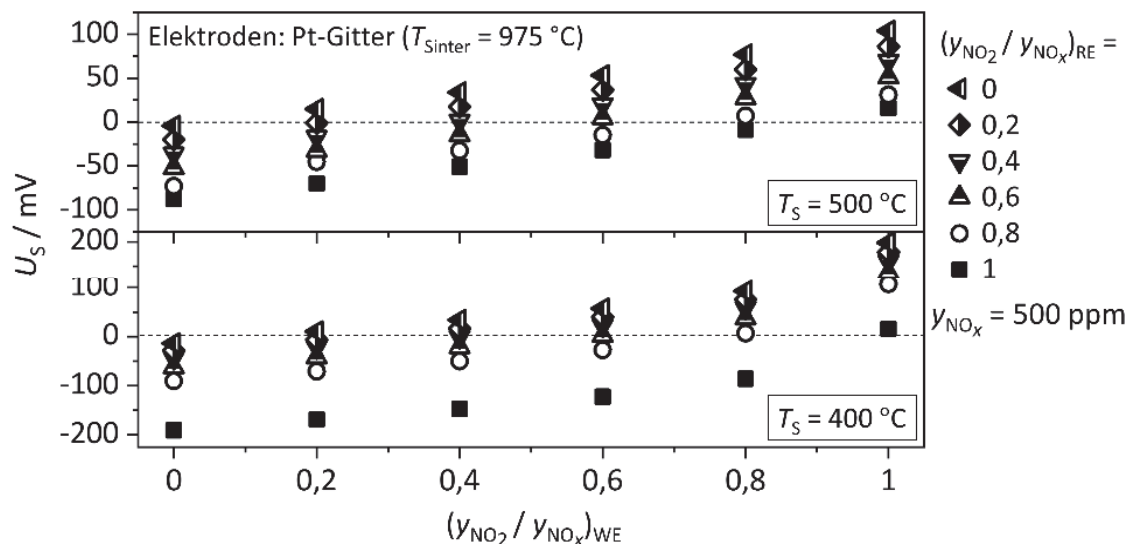


Abbildung 8.8: Sensorsignal über dem Verhältnis $(y_{NO_2} / y_{NO_x})_{WE}$ für verschiedene Referenz-Verhältnisse $(y_{NO_2} / y_{NO_x})_{RE}$ bei einer Betriebstemperatur von 400 °C und 500 °C. Symbole gleicher Form stehen jeweils für ein konstantes Verhältnis der Stickoxide in der Referenzatmosphäre. Der Gesamt- NO_x -Anteil beträgt an der WE und der RE jeweils 500 ppm.

$(y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x})_{\text{RE}}$ an der RE konstant gehalten und das Verhältnis $(y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x})_{\text{WE}}$ an der WE variiert. Für die Temperaturen von 400 °C und 500 °C ergeben sich die Verläufe in Abbildung 8.8. Es zeigt das aufgenommene Sensorsignal über dem variierten Verhältnis des NO_2 bezogen auf den Gesamt- NO_x -Gehalt an der WE für verschiedene Stickoxid-Verhältnisse in der Referenzatmosphäre. Für $y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x} = 1$ wird dann schließlich nur NO_2 dosiert, während $y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x} = 0$ für die alleinige NO -Dosierung steht. Es ist zu erkennen, dass die Empfindlichkeit auf ein variiertes Verhältnis $y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x}$ an der WE mit geringerer Temperatur steigt. Ansonsten ist den Verläufen zu entnehmen, dass das Sensorsignal mit höherem NO_2 -Anteil an der WE steigt, während es umgekehrt mit steigendem NO_2 -Anteil an der RE sinkt. Ist das Verhältnis der Stickoxide gleich, müsste bei idealer Elektrodenherstellung das Sensorsignal gleich 0 V sein, da bei idealer Elektrodenherstellung die Kinetik an der RE und WE gleich sind. Schließlich ist das Mischpotential an beiden Elektroden identisch. In Abbildung 8.8 ist zu erkennen, dass dies mit hinreichender Genauigkeit zutrifft. In einer Applikation könnte anhand des Sensorsignals, unter Kenntnis des Stickstoffoxid-Verhältnisses in der Referenzatmosphäre, schließlich stets auf das Verhältnis $(y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x})_{\text{WE}}$ im zu analysierenden Gemisch geschlossen werden. Dies soll auch rechnerisch, mit der zuvor gestellten Prämisse einer untergeordneten Rolle der Sauerstoff-Umwandlung zu Ionen, belegt werden. Aus der Interaktion von NO an der TPB ergibt sich die Stromdichte j_{NO} und für NO_2 die Stromdichte j_{NO_2} . Im Gleichgewicht gilt dann analog zur Kombination von O_2 und C_3H_6 aus (3.19) bei Vernachlässigung der Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion folgender Zusammenhang:

$$j_{\text{NO}_2, \text{C}} + j_{\text{NO}, \text{A}} = 0 \quad (8.2)$$

Analog zu der Berechnung der Stromdichte der O_2 - und C_3H_6 -Reaktion in (3.16) und (3.17) können die durch die Stickoxide induzierten Stromdichten gemäß (8.3) und (8.4) berechnet werden. Hierbei gilt ebenfalls die auf den anodischen bzw. kathodischen Anteil vereinfachte Butler-Volmer-Gleichung.

$$j_{\text{NO}, \text{A}} = A_{\text{NO}} \cdot y_{\text{NO}}^{z_{\text{NO}}} \cdot \exp\left(n_{\text{NO}} \cdot \alpha_{\text{NO}, \text{A}} \cdot F \cdot \frac{E - E_{0, \text{NO}}}{R \cdot T}\right) \quad (8.3)$$

$$j_{\text{NO}_2, \text{C}} = -A_{\text{NO}_2} \cdot y_{\text{NO}_2}^{z_{\text{NO}_2}} \cdot \exp\left(-n_{\text{NO}_2} \cdot \alpha_{\text{NO}_2, \text{C}} \cdot F \cdot \frac{E - E_{0, \text{NO}_2}}{R \cdot T}\right) \quad (8.4)$$

Analog zu den Umstellungen in (3.20) und (3.21) kann schließlich durch Einsetzen von (8.3) und (8.4) in (8.2) auf das Mischpotential geschlossen werden:

$$E_{\text{m}} = B_4 + B_5 \cdot \ln\left(\frac{y_{\text{NO}}^{z_{\text{NO}}}}{y_{\text{NO}_2}^{z_{\text{NO}_2}}}\right) \quad (8.5)$$

$$B_4 = B_5 \cdot \ln \left(\frac{A_{\text{NO}_2}}{A_{\text{NO}}} \right) + \frac{n_{\text{NO}_2} \cdot \alpha_{\text{NO}_2} \cdot E_{0,\text{NO}_2} + n_{\text{NO}} \cdot \alpha_{\text{NO}} \cdot E_{0,\text{NO}}}{n_{\text{NO}_2} \cdot \alpha_{\text{NO}_2} + n_{\text{NO}} \cdot \alpha_{\text{NO}}} \quad (8.6)$$

$$B_5 = \frac{R \cdot T}{F \cdot (n_{\text{NO}_2} \cdot \alpha_{\text{NO}_2} + n_{\text{NO}} \cdot \alpha_{\text{NO}})} \quad (8.7)$$

Für die folgenden Beschreibungen wird zur besseren Lesbarkeit das Verhältnis der Stickoxide $y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x}$ durch χ substituiert. Es gilt daher für das Verhältnis der Stoffmengenanteile:

$$\chi = \frac{y_{\text{NO}_2}}{y_{\text{NO}_x}} = \left(1 + \frac{y_{\text{NO}}}{y_{\text{NO}_2}} \right)^{-1} \quad (8.8)$$

Wird nun angenommen, dass der Exponent Z_i für NO und NO₂ identisch ist ($Z_{\text{NO}} = Z_{\text{NO}_2} = Z_{\text{NO}_x}$), lässt sich der Zusammenhang auf den Ausdruck in Gleichung (8.9) zusammenfassen.

$$E_m = B_4 + B_5 \cdot Z_{\text{NO}_x} \cdot \ln \left(\frac{1}{\chi} - 1 \right) \quad (8.9)$$

Wird die Sensorspannung U_s gemäß Gleichung (3.25) anhand der Differenz der Mischpotentiale an WE und RE berechnet, ergibt sich mit einem zusätzlichen Offset U_{off} der folgende Zusammenhang:

$$U_s = B_5 \cdot Z_{\text{NO}_x} \cdot \ln \left(\frac{\frac{1}{\chi_{\text{WE}}} - 1}{\frac{1}{\chi_{\text{RE}}} - 1} \right) + U_{\text{off}} \quad (8.10)$$

In Abbildung 8.9 sind erneut die Messwerte bei einer Sensortemperatur von 400 °C und 500 °C aus Abbildung 8.8 zu sehen. Hier sind sie jedoch über dem Ausdruck aus Gleichung (8.10) aufgetragen. Zusätzlich ist eine Annäherung der Messdaten über diese Gleichung mit den zugehörigen Zahlenwerten eingetragen. Es ist eindeutig zu erkennen, dass der theoretische Zusammenhang aus Sensorspannung und dem Verhältnis der Stickstoffoxide mit den Messdaten übereinstimmt. Die zuvor getroffene Vereinfachung der vernachlässigten Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion scheint daher im gezeigten Messbereich anwendbar zu sein. Allerdings sollte beachtet werden, dass in Abbildung 8.9 die Werte der alleinigen Dosierung von NO bzw. NO₂ ($\chi = 0$ bzw. 1) fehlen. Ebenso wie in den Betrachtungen in Kapitel 3.3 zur erweiterten Mischpotential-Theorie würde das Signal bei $\chi = 0$ bzw. $\chi = 1$ unendlich hohe Werte annehmen:

$$\lim_{\chi_{\text{WE}} \rightarrow 0} \ln \left(\frac{\frac{1}{\chi_{\text{WE}}} - 1}{\frac{1}{\chi_{\text{RE}}} - 1} \right) = +\infty \quad (8.11)$$

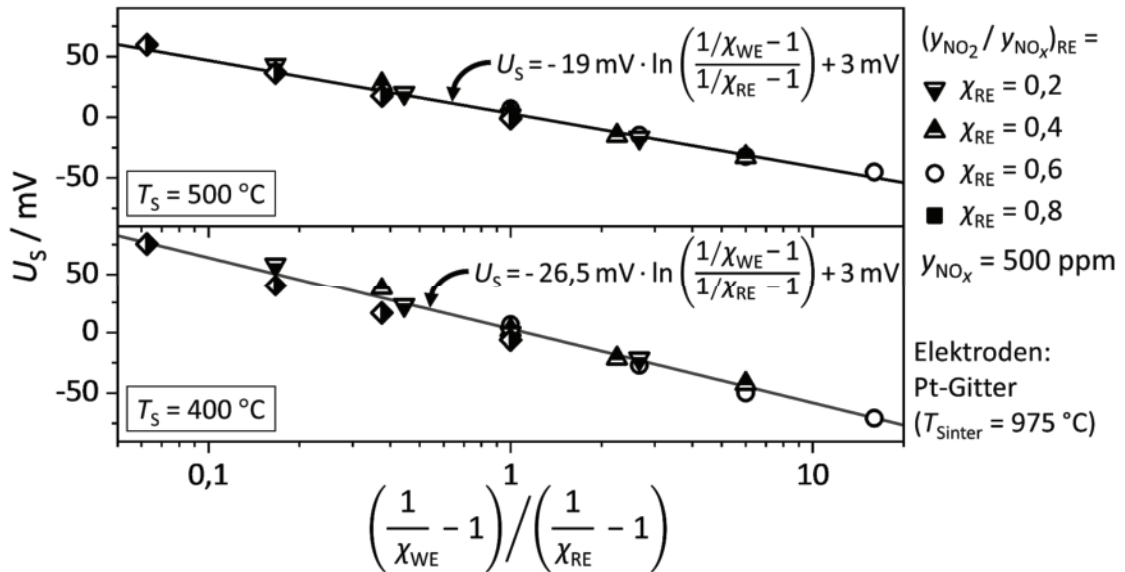


Abbildung 8.9: Sensorsignal über dem Quotienten der Stickstoffoxid-Verhältnisse der WE und RE gemäß Gleichung (8.10) bei einer Betriebstemperatur von 400 °C und 500 °C. Symbole gleicher Form stehen jeweils für ein konstantes Verhältnis der Stickoxide in der Referenzatmosphäre. Die Linien sind Annäherungen berechnet mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie gemäß Gleichung (8.10). Der Gesamt- NO_x -Anteil beträgt an der WE und der RE jeweils 500 ppm.

$$\lim_{\chi_{\text{WE}} \rightarrow 1} \ln \left(\frac{\frac{1}{\chi_{\text{WE}}} - 1}{\frac{1}{\chi_{\text{RE}}} - 1} \right) = -\infty \quad (8.12)$$

Anhand der Messdaten bei $\chi = 0$ bzw. 1 in Abbildung 8.8 wird jedoch deutlich, dass das Sensorsignal endliche Werte annimmt. Die Mischpotential-Theorie ist daher auch hier nicht ausreichend, um die Mechanismen vollständig zu beschreiben. Schließlich müssen zur ganzheitlichen Beschreibung des hier vorliegenden Sensorverhaltens kathodische und anodische Anteile der Stromdichte berücksichtigt werden. Darüber hinaus kann die induzierte Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion kaum vernachlässigt werden, wenn nur NO oder nur NO_2 dosiert wird. Schließlich fehlte dann zur Theorie der konkurrierenden Reaktionen der zweite Ladungsträger austausch. Allerdings gilt auch hier, dass die Empfindlichkeit B_5 mit geringerer Sensortemperatur steigt. In Abschnitt 7.3.1 wird gezeigt, dass dies mit einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion an der katalytisch aktiven Elektrode erklärt werden kann, welche die Gemischzusammensetzung verändert. Auch hier ist dieser Mechanismus denkbar. Möglicherweise katalysiert Pt die Oxidation von NO zu NO_2 . Ein messtechnischer Nachweis ist hierbei nur schwer möglich, wobei eine Abschätzung der Mechanismen über ein FE-Modell durchaus denkbar ist. Dieser Zusammenhang wird detailliert in Kapitel 11.1 behandelt. Hier konnte jedoch gezeigt werden, dass die Vermutung eines untergeordneten Einflusses der Sauerstoff-Umwandlung zu Ionen in Gemischen mehrerer Analyten, unter Umständen anwendbar ist.

9 Elektrochemische Charakterisierung

Die Modellierung der Mischpotential-Sensoren kann nicht ohne Materialparameter und reaktionskinetische Daten erfolgen. Um diese zu quantifizieren, kann einerseits mittels Literaturwerten gearbeitet werden, andererseits können diese in Messungen bestimmt werden. Hierfür werden die Systeme elektrochemisch charakterisiert. Die elektrische bzw. ionische Leitfähigkeit wird zunächst mittels der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und der Annäherung mit Ersatzschaltbildern bestimmt. Die Parameter der Reaktionskinetik werden anschließend über Polarisationskurven beziffert. Darüber hinaus dient die elektrochemische Charakterisierung dazu, die Erklärungen der bisher gesehenen Mechanismen auch mit dieser Messmethodik zu bestätigen.

9.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften in Systemen, die wie hier aus Ionen- und Elektronenleitern bestehen, kann mittels der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) erfolgen. Ladungsträger werden aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, indem an das System eine Wechselspannung angelegt und der resultierende Wechselstrom gemessen wird, wobei daraus auf die elektrische Impedanz des Aufbaus geschlossen wird. Unter Variation der Frequenz der Wechselspannung kann ein systemspezifisches Verhalten aufgenommen werden. Elektrische Bauteile wie Widerstände oder Kondensatoren können eindeutig unter Betrachtung der frequenzabhängigen Impedanz identifiziert werden. Ebenso ist es möglich, Ionenleiter, Grenzschichten zwischen elektrischen und ionischen Leitern, aber auch unterschiedliche Leitmechanismen mittels Ersatzschaltbildern zu charakterisieren. [159]

Primär soll in dieser Arbeit mit der EIS die Leitfähigkeit der Materialkombinationen bestimmt werden. Diese soll für verschiedene Betriebstemperaturen verfügbar sein, weshalb die EIS zunächst unter Variation der Sensortemperatur im Grundgas durchgeführt wird, um einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Leitfähigkeit herzustellen. Anschließend wird die EIS auch im analythaltigen Gasgemisch ausgeführt, um auch in diesem Fall die Impedanz zu charakterisieren. Die Wechselspannung wird hierfür zwischen WE und RE angelegt, wobei eine Amplitude von 100 mV im Frequenzbereich von 4 MHz bis

zu 100 mHz zur Anregung verwendet wird. Die Messungen werden mit der Messbrücke Zennium von Zahner-elektrik GmbH & Co. KG durchgeführt.

9.1.1 Variation der Sensortemperatur

Die Auswertungen der Ergebnisse der EIS bei Temperaturvariation und Verwendung eines Pt-Gitters ($T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$) sind in Abbildung 9.1 beispielhaft für zwei Sensortemperaturen dargestellt. Die Messung wird im Grundgas durchgeführt, wobei folglich kein Analyt dosiert wird. Die Auswertung solcher Messungen wird im Nyquist-Diagramm dargestellt. Hier ist Betrag und Phase der Impedanz in einem Diagramm, durch Auftragung des Imaginärteils der komplexen Impedanz \underline{Z} über dem Realteil von \underline{Z} , dargestellt.

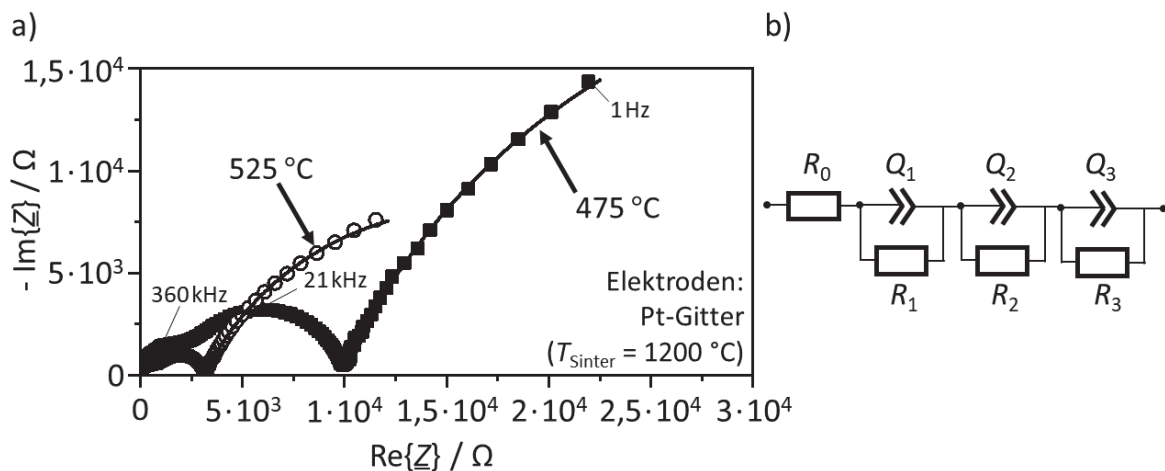


Abbildung 9.1: a) Nyquist-Diagramm unter Verwendung einer bei 1200 °C gesinterten Pt-Gitter-Elektrode bei zwei verschiedenen Temperaturen, aufgenommen im Grundgas. Es bilden sich jeweils drei Halbkreise, stellvertretend für den Korn- und den Korngrenzen-Anteil der YSZ-Keramik, sowie für die Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt. Der Frequenzbereich wird von 4 MHz bis 1 Hz gewählt. Die Kurven sind berechnete Annäherungen zur Beschreibung des Systems mit elektrischen Komponenten. b) Verwendetes Ersatzschaltbild zur Annäherung der Messwerte.

Es ist zunächst erkennbar, dass sich zwei Halbkreise ausbilden, wobei außerdem ein dritter Halbkreis angedeutet ist, der jedoch aufgrund seiner Größe nicht vollständig ausgebildet ist. Diese stehen aufsteigend mit der Impedanz für den Korn- und Korngrenzen-Anteil des YSZ, sowie für die Elektrolyt/Elektroden-Grenzschicht [160-162]. Die Größe der Halbkreise sinkt mit steigender Temperatur. Die Leitfähigkeit der einzelnen Anteile steigt daher mit höherer Temperatur. Das Verhalten des Sensoraufbaus wird mit einem Ersatzschaltbild von einem Widerstand in Reihe mit drei Parallelschaltungen eines Elements konstanter Phase (Q_1 bis Q_3) und eines Widerstands (R_1 bis R_3) dargestellt. Die Parallelschaltungen stehen für die drei Halbkreise im Nyquist-Diagramm, während der Vorwiderstand R_0 etwaige Verluste an der elektrischen Kontaktierung des Systems berücksichtigt. Vollständig ausgebildete Halbkreise im Nyquist-Diagramm werden durch

die Parallelschaltung eines Widerstands und einer Kapazität beschrieben. Vereinfacht kann diese Kombination in diesem Fall durch die Ladungsträgerdiffusion im Material, sowie Polarisierungseffekte entlang des Korns oder der Korngrenze erklärt werden [160]. Im Fall der Elektrode ist der kapazitive Effekt durch die Doppelschicht an der Grenzfläche zu erklären [163]. In realen Messungen ist der Halbkreis zumeist nicht vollständig ausgebildet und erscheint somit gestaucht oder über die Realteil-Achse gedreht. Diese Abweichung vom idealen Halbkreis tritt bei inhomogenen Grenzflächen auf und wird mit einem Element konstanter Phase modelliert [164]. Daher werden für die drei Prozesse die Elemente konstanter Phase Q_1 , Q_2 und Q_3 verwendet.

9.1.2 Berechnung der Leitfähigkeit des Ionenleiters

Die mit diesem Ersatzschaltbild berechneten Werte der komplexen Impedanz sind in Abbildung 9.1 als Kurven eingefügt. Werden nun die Widerstandswerte der Ersatzschaltbilder aller Temperaturen herangezogen, kann auf die temperaturabhängige Leitfähigkeit des Elektrolyten geschlossen werden. Hierfür wird zunächst je Temperatur der Wert des Korn- und des Korngrenzen-Anteils addiert ($R_1 + R_2$) und die Leitfähigkeit des YSZ σ_I mittels Gleichung (9.1) bestimmt.

$$R_1 + R_2 = \frac{1}{\sigma_I} \cdot \frac{d_{\text{YSZ}}}{S_E} \quad (9.1)$$

Dabei ist d_{YSZ} die Dicke der Scheibe und S_E die Fläche einer Elektrode. In Abbildung 9.2 sind die bestimmten Leitfähigkeitswerte über der inversen Temperatur aufgetragen. Die Zahlenwerte stimmen mit Literaturwerten für Keramiken bei ähnlichen Sinterbedingungen überein [165]. So wird zum Beispiel an der 4 mm Vollkreis-Elektrode ein Gesamtwiderstand von 4,7 k Ω bei 500 °C Sensortemperatur bestimmt, was zu einer Leitfähigkeit von

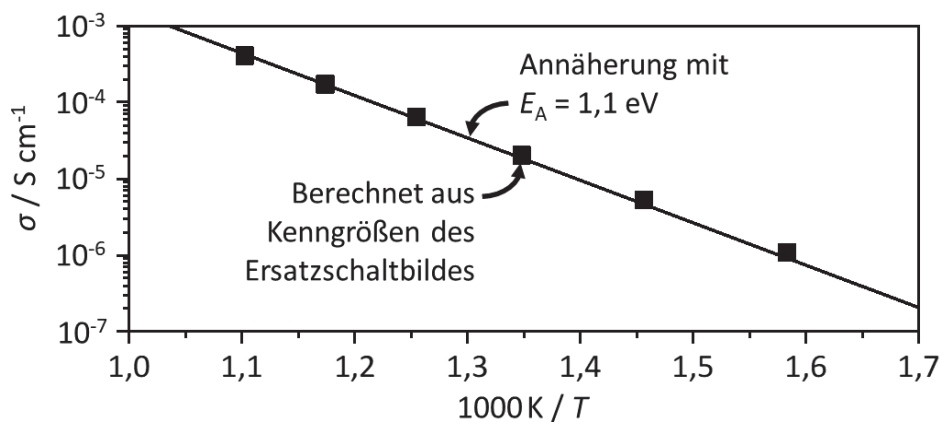


Abbildung 9.2: Leitfähigkeit des YSZ über der inversen Temperatur. Die Symbole stehen für die aus der Impedanzspektroskopie bestimmten Werte, während die Linie eine Annäherung der Messungen mit einer Aktivierungsenergie E_A von 1,1 eV darstellt.

$4,2 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ führt. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von YSZ mit 5 % Stoffmengenanteil Yttriumoxid kann laut der Zusammenstellung von Wierzbicka et al. [166] mit einer Aktivierungsenergie von etwa 1,1 eV beschrieben werden. Die Annäherung in Abbildung 9.2 wird ebenfalls mit dieser Aktivierungsenergie berechnet, wobei die Übereinstimmung mit den Messwerten ersichtlich ist.

9.1.3 Analyse des Elektrodenanteils

Mittels der EIS können viele weitere Aussagen über den Sensoraufbau getroffen werden, wobei in Kurzfassung noch einige der zentralen Erkenntnisse¹² geschildert werden sollen. In Kapitel 5 wird der Elektrodenaufbau dargelegt, wobei darauf hingewiesen wird, dass stets frittenfreie Pasten zur Herstellung der Elektroden verwendet werden. Unter Verwendung einer frittenhaltigen Paste zeigt sich im Nyquist-Plot, dass der Elektrodenanteil keinen Halbkreis ausbildet. Es ist hingegen ein stetig im Winkel von 45° ansteigender Ast zu erkennen. Im Ersatzschaltbild wird eine Warburg-Impedanz zur Modellierung verwendet, die auf einen diffusionskontrollierten Prozess hindeutet [159,167]. Die Reaktionskinetik spielt daher eine untergeordnete Rolle, wobei davon ausgegangen werden könnte, dass die Empfindlichkeiten bei Variation der Analyt-Konzentration gegenüber anderen Elektrodenkonfigurationen deutlich geringer sind. Bei Messungen der Leerlaufspannung wird dies auch bestätigt.

Bei der Charakterisierung der Gold-Elektroden ist durchaus der Ansatz eines Halbkreises zu erkennen. Allerdings ist der Anstieg des Elektrodenanteils im Nyquist-Diagramm deutlich steiler als der bei Pt-Elektroden. Dieser hohe Elektroden- bzw. Durchtrittswiderstand deutet auf einen verminderten Ladungsträgeraustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt hin. Dies muss nicht unbedingt auf eine weniger empfindliche Elektrode hindeuten, jedoch auf eine verlangsamte Kinetik des Austausches der Oxidionen [168,169]. Ebenso ist in den Leerlaufspannungsmessungen zu erkennen, dass das Signal deutlich länger braucht bis es sich stabilisiert hat. Die im nächsten Abschnitt 9.2 beschriebenen Polarisationskurven für Gold-Elektroden können mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik nicht ausgewertet werden, da die aufgenommenen Stromdichten zu gering sind und lediglich ein Messwert-Rauschen aufzunehmen war. Dies bestätigt ebenfalls den hohen Durchtrittswiderstand der Gold-Elektroden.

Im Vergleich des Elektrodenanteils aus der Nyquist-Darstellung bei Verwendung einer Pt-Vollkreis-Elektrode und einer als Gitter geformten Pt-Elektrode sind signifikante

¹² Einige der Ergebnisse entstammen der Masterarbeit „Untersuchungen zur Elektrodenkonfiguration eines Mischpotential-Umsatzsensors für Anwendungen im automobilen Abgas“ von Josef Sanarov, Juni 2018, Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Prof. R. Moos. Mein Dank gilt J. Sanarov für die zur Verfügung gestellten Ergebnisse.

Unterschiede zu erkennen. Die Gitter-Elektrode zeigt einen deutlich ausgeprägten Halbkreis. Der Vollkreis zeichnet sich durch einen steileren Elektrodenast aus, der zum Teil durch eine Warburg-Impedanz beschrieben werden kann. Somit kann hier von einem diffusionskontrollierten Prozess ausgegangen werden, wobei die elektrochemischen Reaktionen an der TPB eine untergeordnete Rolle spielen. Dies könnte jedoch auch die Erkenntnisse bzgl. der heterogen katalytischen Aktivität, wie sie im Abschnitt 7.3.1 beschrieben wird, bestätigen. Aufgrund der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion an der Vollkreis-Elektrode und der damit stark verringerten Analyt-Konzentration ist hier die Transportlimitierung stärker ausgeprägt, was sich im Nyquist-Plot als Warburg-Impedanz charakterisieren lässt. Das System stellt einen höheren Widerstand für die Interaktion der Gasspezies an der Dreiphasengrenze dar.

In Abbildung 9.3 ist das Nyquist-Diagramm der Pt-Gitter-Elektrode, die bei 1200 °C eingebrannt wurde, unter Dosierung verschiedener Analyten mit jeweils dem gleichen Stoffmengenanteil von 500 ppm dargestellt. Zunächst ist festzustellen, dass der hochfrequente Anteil des Elektrolyten unabhängig von der Gaszusammensetzung die identischen Halbkreise für Korn- und Korngrenzenanteil ausbildet. Die Leitfähigkeit des YSZ ändert sich nicht aufgrund von Wechselwirkungen an der TPB. Wird nun Propan, Kohlenmonoxid oder Wasserstoff dosiert, ist kaum eine Veränderung des Elektrodenanteils gegenüber der Grundgas-Messung zu erkennen. Dies bestätigt die geringen Reaktionen auf CO und C₃H₈, wie sie in den Messungen in Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4 gezeigt werden. Auch gegenüber H₂ ist somit keine hohe Empfindlichkeit zu erwarten, wie später in Kapitel 10.5.1 bestätigt wird.

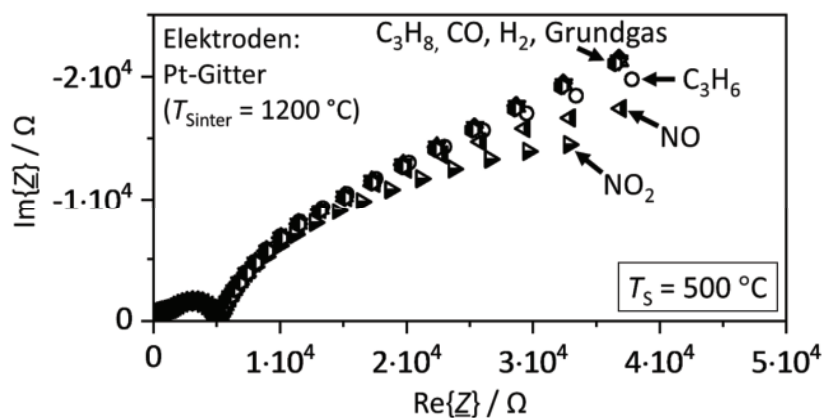


Abbildung 9.3: Nyquist-Diagramm unter Verwendung einer Pt-Gitter-Elektrode bei 500 °C Betriebstemperatur, aufgenommen im Grundgas und unter Anwesenheit verschiedener Analyten. Der Frequenzbereich wird von 4 MHz bis 100 mHz gewählt. Die Analyten werden je zu 500 ppm Stoffmengenanteil dosiert.

Bei Propen-Beprobung tritt hingegen ein geringer Unterschied zur Grundgas-Messung auf. In Anbetracht der Messung, die in Abbildung 8.6 bzgl. der Untersuchungen in einem $\text{NO}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ -Gemisch gezeigt wird, ist auch der geringere Elektrodenhalbkreis bei NO_2 -Dosierung, verglichen mit der C_3H_6 -Messung, nachvollziehbar. Die Geschwindigkeit der NO_2 -Reaktion an dieser Elektrode ist offenbar größer im Vergleich zur C_3H_6 -Reaktion. Dies geht mit einer höheren Empfindlichkeit gegenüber Stickstoffdioxid einher, ebenso wie es in den Messungen der Leerlaufspannung in Abbildung 8.6 der Fall war.

Die Erkenntnisse aus der EIS bestätigen die bisherigen Ergebnisse und deren Bewertung. Dies dient als weiteres Indiz dafür, dass die angenommenen Mechanismen vor allem bzgl. der heterogenen Katalyse an den Elektroden und dem Verhalten in Gemischen korrekt sind. Schließlich sollte die Validierung der Erklärungen über das FEM-Modell möglich sein.

9.2 Polarisationskurven

In der Literatur werden zur Bestätigung, dass der jeweils gesehene Sensoreffekt auf dem Mischpotential-Prinzip basiert, Polarisationskurven aufgenommen und hinsichtlich der konkurrierenden Redox-Reaktionen ausgewertet [40,46,49,50,52,60,68,72,83,107]. Die Stromdichten der einzelnen Reaktionen können hierbei isoliert voneinander bestimmt werden. Im Tafel-Diagramm muss der Schnittpunkt der einzelnen Reaktionen am gemessenen Mischpotential, bei Messung der Leerlaufspannung, gefunden werden. Diese Messmethode kann darüber hinaus auch zur Bestimmung der elektrochemischen Parameter verwendet werden [93, S. 138].

9.2.1 Messaufbau und Durchführung

Zunächst soll der Messaufbau und -ablauf beschrieben werden. Im Gegensatz zur Messung der Leerlaufspannung wird hier aktiv eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt. Die Vorgabe des Potentials und die Strommessung¹³ wird durch ein Keithley Sourcemeter der Baureihe 2400 realisiert.

Das Schema des hierfür verwendeten Messaufbaus ist in Abbildung 9.4a) dargestellt. Die RE wird dem Grundgas ausgesetzt, während zur WE ein analythaltiges Gemisch dosiert wird. Die RE liegt auf Masse, während das angelegte Potential an der WE gesteuert wird. Das Potential wird schrittweise verändert, bis das Stromsignal nach der jeweiligen

¹³ Auch die Strommessung wird (wie bereits in Fußnote 8 beschrieben) durch ein eigens entworfenes Programm, auf das ständige Umpolen der Heizerspannung zeitlich angepasst. Die Stromwerte sind dennoch leicht verrauscht, da das Stromsignal relativ gering ausfällt. Es ist daher je ein signifikanter Unterschied der Messwerte bei positiver und negativer Heizerspannung zu erkennen.

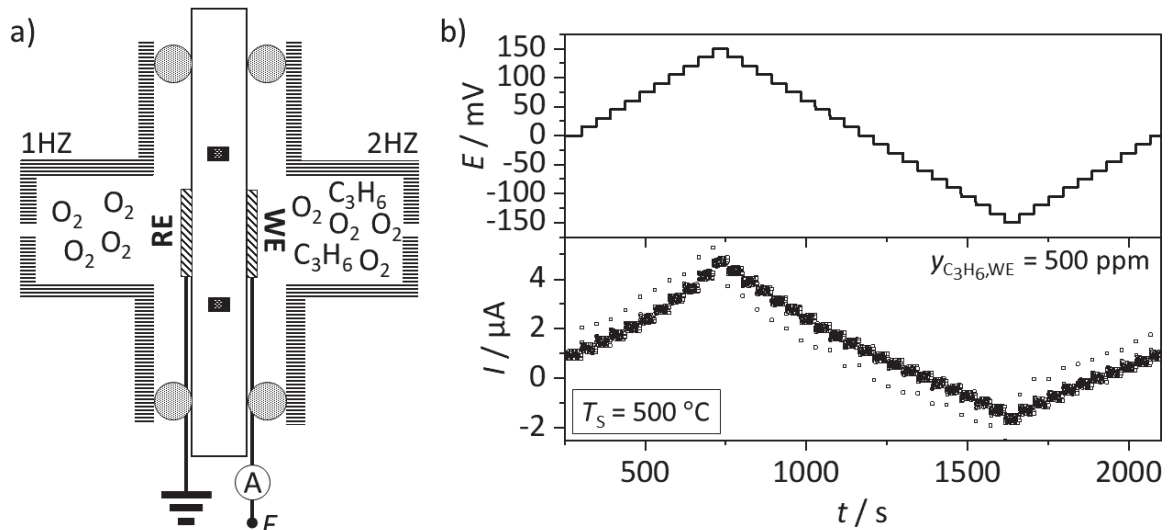


Abbildung 9.4: a) Schematischer Messaufbau zur Aufnahme der Polarisationskurven. Es wird ein Potential E an der Arbeitselektrode angelegt, während die Gegenelektrode auf Masse liegt. Die RE in der 1. Halbzelle (1HZ) wird dem Grundgas ausgesetzt, während die WE in der 2. Halbzelle (2HZ) einem Gemisch ausgesetzt ist, das einen Analyten enthalten kann. b) Messwerte einer beispielhaften Polarisationskurve über der Zeit. Oben ist das vorgegebene Potential an der WE zu sehen, während unten der gemessene Strom dargestellt ist.

Potentialänderung einen konstanten Verlauf zeigt. Eine beispielhafte Messung zur Aufnahme von Polarisationskurven ist im Diagramm in Abbildung 9.4b) aufgetragen.

Zur Auswertung werden die Stromwerte je Schritt gemittelt und dem jeweils eingestellten Potential zugeordnet. Im Beispiel wird das betragsmäßige Maximum des Elektrodenpotentials auf 150 mV gesetzt. Ebenso werden Messungen mit einer maximalen Spannung von ± 250 mV durchgeführt. Die Schrittweite des Potentials wird jeweils auf einem Zehntel der Maximalspannung belassen. Im Vergleich der Ergebnisse bei Verwendung der Maximalwerte der Spannung von ± 250 mV bzw. ± 150 mV können keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden. Die Wahl der maximalen Spannung erfolgt jeweils anhand der nötigen Auflösung der Stromkurve.

9.2.2 Grundsätzliches Verhalten mit und ohne Analyt

Die Auswertungen der Messungen des zuvor beschriebenen Messablaufs sind im Diagramm in Abbildung 9.5 dargestellt. Dabei ist die Messung im Grundgas und auch in Anwesenheit von 500 ppm C_3H_6 abgebildet. Der qualitative Verlauf beider Stromwerte ist ähnlich, wobei bei der Messung mit Propen eine Verschiebung zu negativen Potentialen zu erkennen ist. Weiterhin ist der Verlauf der Ströme über dem Potential typisch für kinetisch bestimmte Prozesse [93]. Denkbar ist jedoch, dass die Stromkurven auch durch den Ohm'schen Anteil bestimmt werden. Eine Transportlimitierung ist im untersuchten Potential- und Konzentrationsbereich nicht aufgetreten. Diese würde sich durch ein

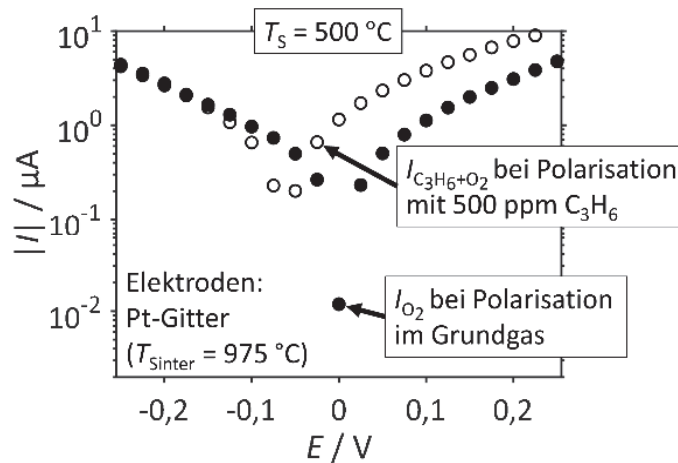


Abbildung 9.5: Polarisationskurven bei Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$) mit und ohne Analyt. Im Grundgas werden die Stromwerte I_{O_2} der Sauerstoff-Reaktion (3.14) aufgenommen. Wird zusätzlich Propen dosiert, ist in der Auswertung der summierte Stromverlauf $I_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2}$ aus der Sauerstoff- (3.14) und Propen-Reaktion (3.15) aufgetragen.

gesättigtes Stromsignal trotz Erhöhung des Elektrodenpotentials äußern. Die Verschiebung bei Dosierung von Propen zu negativen Potential entstammt der Überlagerung der Stromwerte für die Sauerstoff-Reaktion gemäß (3.14) und der Propen-Oxidation gemäß (3.15). Das Gleichgewichtspotential E_{O_2} ist größer als $E_{\text{O}_2, \text{C}_3\text{H}_6}$ wodurch eine Verschiebung zu negativem Potential erklärt werden kann. Ebenso wird der Strom beider Reaktionen aufgenommen, sodass der dargestellte Stromverlauf $|I|$ der Summe $I_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2}$ von $I_{\text{C}_3\text{H}_6} + I_{\text{O}_2}$ entspricht. Da die Stromwerte I_{O_2} der Sauerstoff-Reaktion bereits in der Grundgasmessung aufgenommen werden, können die Stromwerte $I_{\text{C}_3\text{H}_6}$ der Propen-Reaktion aus der Messung im Gemisch von Propen und Grundgas ($I_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2}$) isoliert werden. Hierfür wird prinzipiell der ausgewertete Messpunkt je Potential um den Stromwert der Sauerstoff-Reaktion reduziert:

$$I_{\text{C}_3\text{H}_6+\text{O}_2} - I_{\text{O}_2} = I_{\text{C}_3\text{H}_6} \quad (9.2)$$

Die Werte für $I_{\text{C}_3\text{H}_6}$ bei einem Propen-Stoffmengenanteil von 500 ppm sind unter anderem in Abbildung 9.6 dargestellt. Der anodische Ast der Stromwerte der Propen-Reaktion ist in seiner Ausprägung gut erkennbar, während der kathodische Ast aufgrund der geringen Zahlenwerte eher einem Rauschen unterliegt (man beachte, dass der Strom logarithmisch aufgetragen ist). Schon in Abbildung 9.5 war zu sehen, dass sich die Stromwerte bei kleinen Potentialen an die O_2 -Messdaten angleichen. In diesem Bereich scheint wohl nur die Sauerstoff-Reaktion bestimmend zu sein bzw. ist der kathodische Anteil der Propen-Reaktion kaum relevant. In diesem Bereich des Elektrodenpotentials sind die Vereinfachungen der Mischpotential-Theorie, wie sie in Kapitel 3.2 beschrieben werden, zulässig. Dabei wird für die Propen-Reaktion nur der anodische Ast als relevant angesehen.

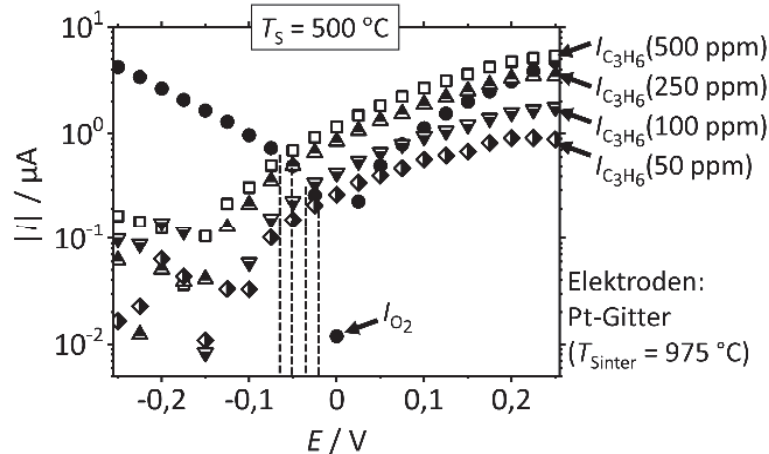


Abbildung 9.6: Polarisationskurven bei Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{sinter}} = 975\text{ °C}$) mit verschiedenem Analyt-Stoffmengenanteil. Die Stromwerte $i_{\text{C}_3\text{H}_6}$ der Propen-Reaktion sind nach Gleichung (9.2) anhand der Messung im Gemisch mit Propen und im Grundgas bestimmt. Die gestrichelten Linien zeigen jeweils den Schnittpunkt von $i_{\text{C}_3\text{H}_6}$ und i_{O_2} an. Dieser entspricht theoretisch dem Mischpotential.

9.2.3 Variation des Analyt-Stoffmengenanteils

In Abbildung 9.6 ist die Auswertung der Polarisationsmessungen für verschiedene Analyt-Stoffmengenanteile aufgetragen. Der qualitative Verlauf der Stromwerte der Propen-Reaktion ist unabhängig von der Konzentration gleich, wobei die Stromhöhe mit steigendem Propenanteil zunimmt. Anhand der Polarisationskurven wird die Mischpotential-Theorie hinsichtlich des gemischten Potentials aus konkurrierenden Reaktionen bestätigt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Theorie in Gleichung (3.12) und (3.17), welche besagt, dass der mittlere Strombetrag in Form der Austauschstromdichte j_0 mit der Konzentration steigt. Die gestrichelten Linien in Abbildung 9.6 zeigen den jeweiligen Schnittpunkt der Stromwerte der Propen-Reaktion mit der Sauerstoff-Kurve. Wie in Kapitel 3.2 gezeigt, wird das Mischpotential laut der Theorie bei betragsmäßig gleichem Strom der konkurrierenden Reaktionen gebildet. Im Tafel-Diagramm entspricht dies dem Schnittpunkt der Kurven, wobei dessen Position das sich ergebende Mischpotential bei Messung der Leerlaufspannung darstellt. Dass dies mit hoher Genauigkeit möglich ist, wird in Tabelle 9.1 gezeigt. In der Gegenüberstellung der Mischpotentiale, bestimmt aus Polarisationskurven und Leerlaufspannung, ist zu erkennen, dass die Abschätzung über die Polarisationskurven bis auf wenige Millivolt den Werten der Leerlaufspannung entspricht. Dies ist nicht unbedingt von vornherein zu erwarten, da die Spannung zwischen den Elektroden bei den Polarisationskurven stets auf einem konstanten Wert gehalten wird, während sich die Leerlaufspannung aus einem Gleichgewichtszustand ergibt. Darüber hinaus entstammen die Stromkurven der einzelnen Konzentrationen und Analyten unabhängig voneinander durchgeführten Messungen, wobei die Daten stets auf nur eine Messung von i_{O_2} bezogen werden.

Tabelle 9.1: Gegenüberstellung durch Messung der Leerlaufspannung und aus den Polarisationskurven in Abbildung 9.6 bestimmten Mischpotentials einer Pt-Gitter-Elektrode bei 500 °C Sensortemperatur.

Propen-Stoffmengenanteil in ppm	Mischpotential aus Leerlaufspannung in mV	Mischpotential aus Polarisationskurven in mV
0	- 1,09	- 0,01
50	- 27,95	- 21,35
100	- 36,68	- 34,95
250	- 51,12	- 50,28
500	- 63,79	- 63,10

9.2.4 Variation der Temperatur

Wird die Betriebstemperatur erniedrigt, sinkt der mittlere Strombetrag für die einzelnen Reaktionen mit geringerer Temperatur. Dies ist in Abbildung 9.7 für 400 °C und 450 °C bzw. für 500 °C bereits in Abbildung 9.6 dargestellt. Die Austauschstromdichte ist laut Gleichung (3.12) von einer Geschwindigkeitskonstanten k_i abhängig, die mit einer Arrhenius-Gleichung (3.13) beschrieben werden kann. Schließlich erhöhen sich die Stromwerte mit höherer Temperatur. Mit sinkender Temperatur steigt der Betrag des gemessenen Mischpotentials an. Für 450 °C ist aus der Polarisation ein betragsmäßiger Wert von 76,6 mV (Leerlaufspannung: 71,4 mV) bzw. 88,1 mV (Leerlaufspannung: 91,1 mV) für 400 °C bestimmt worden. Die Aktivierungsenergie der beiden Ladungsaustausch-Mechanismen ist offensichtlich unterschiedlich und die Stromkurven verschieben sich

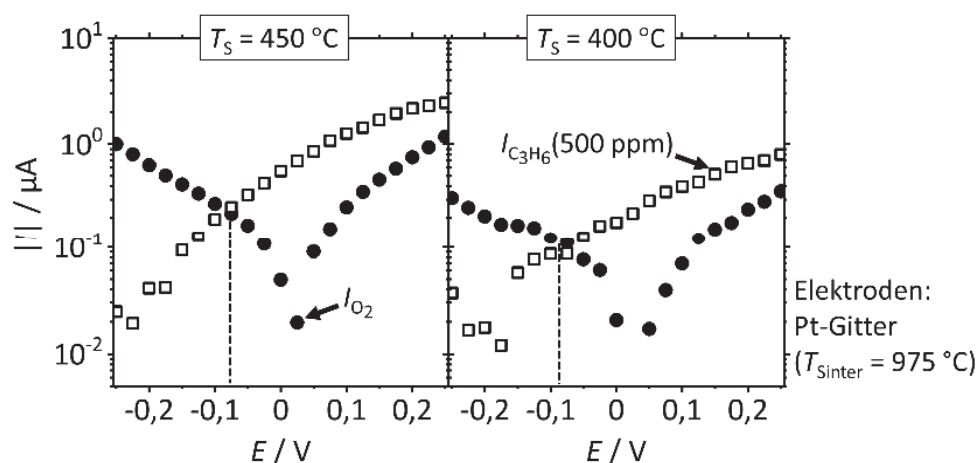


Abbildung 9.7: Polarisationen bei Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$) mit verschiedener Sensortemperatur in Grundgas und für 500 ppm Propen. Die Stromwerte $I_{\text{C}_3\text{H}_6}$ der Propen-Reaktion sind nach Gleichung (9.2) anhand der Messung im Gemisch mit Propen und im Grundgas bestimmt. Die gestrichelten Linien zeigen jeweils den Schnittpunkt von $I_{\text{C}_3\text{H}_6}$ und I_{O_2} an. Dieser entspricht theoretisch dem Mischpotential.

daher nicht um den gleichen Faktor. Das Niveau der Stromwerte der Propen-Reaktion sinkt hierbei weniger stark verglichen mit den O_2 -Werten, sodass sich der Schnittpunkt zu kleineren Potentialen verschiebt. Daraus folgt, dass die Aktivierungsenergie der Propen-Umwandlung höher als die der Sauerstoff-Reaktion sein muss. Dieses Ergebnis wird auch später in der Simulation in Kapitel 10.3.3 bestätigt. Entsprechend verschiebt sich der Schnittpunkt der Kurven und damit das Mischpotential.

9.2.5 Vergleich Vollkreis- und Gitter-Elektrode

Der Effekt der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion, die lokal die Analyt-Konzentration vermindert, sollte ebenfalls durch die elektrochemische Charakterisierung des Systems quantifiziert werden können. Hierfür werden an den beiden vorgestellten Systemen der Vollkreis- und der Gitterelektrode (beide bei 975 °C gesintert) Polarisationskurven aufgenommen. Die ausgewerteten Daten sind in Abbildung 9.8 dargestellt. Die Stromwerte, die sich aus der Sauerstoff-Reaktion (3.14) ergeben, sind für die beiden Elektrodenkonfigurationen weitestgehend gleich. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich durch Nutzung der Gitter-Elektrode im Vergleich zur Vollkreis-Elektrode der Durchtrittswiderstand des Systems kaum ändert. Das Niveau des durch die Propen-Reaktion (3.15) induzierten Stromes ist bei der Gitter-Elektrode deutlich höher, als es für die Vollkreis-Elektrode der Fall ist. Die Stromwerte sind mehr als doppelt so hoch im Vergleich von Gitter- zu Vollkreis-Form. Dieses Verhalten entspricht zunächst nicht den Erwartungen, da man annehmen könnte, dass durch die Vollkreis-Elektrode ein geringerer Elektrodenwiderstand geschaffen wird, während mehr Fläche für Reaktionsplätze zur Verfügung steht. Man könnte jedoch die Annahme treffen, dass die Kinetik $A_{C_3H_6}$ der

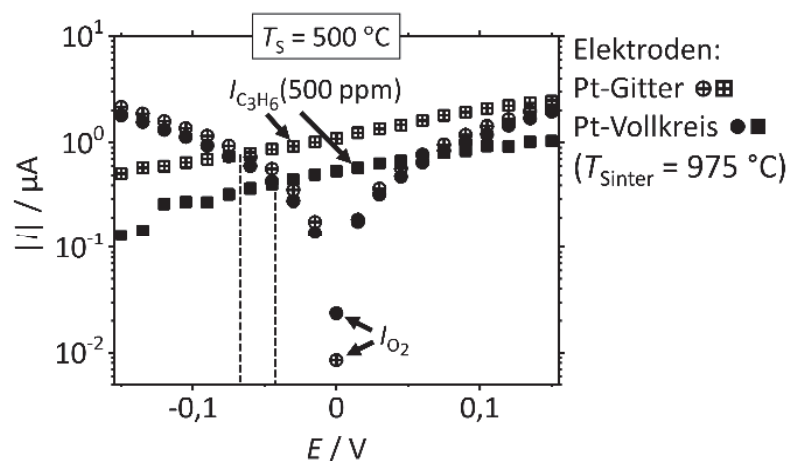


Abbildung 9.8: Polarisationskurven bei Verwendung der bei 975 °C gesinterten Pt-Gitter- und Pt-Vollkreis-Elektroden bei 500 °C Sensortemperatur in Grundgas und für 500 ppm Propen. Die Stromwerte $I_{C_3H_6}$ der Propen-Reaktion sind nach Gleichung (9.2) anhand der Messung im Gemisch mit Propen und im Grundgas bestimmt. Die gestrichelten Linien zeigen jeweils den Schnittpunkt von $I_{C_3H_6}$ und I_{O_2} an. Dieser entspricht theoretisch dem Mischpotential.

Propen-Reaktion (3.15) grundsätzlich gleich für die beiden Elektrodenkonfigurationen ist. Dies ist insofern gültig, da die Platin-Elektroden mit der gleichen Siebdruckpaste gedruckt und unter gleichen Bedingungen hergestellt und eingebrannt wurden. Dann kann laut der Vereinfachung aus Gleichung (3.17) für die Austauschstromdichte nur der Propen-Stoffmengenanteil reduziert sein. Angenommen die Parameter $A_{C_3H_6}$ und $Z_{C_3H_6}$ sind nahezu identisch für Vollkreis- und Gitter-Elektrode, dann muss die Konzentration beim Vollkreis aufgrund der heterogen katalytischen Wirkung um über die Hälfte reduziert sein. Dies stellt ein eindeutiges Indiz für die Existenz der bereits in [40] postulierten heterogen katalytischen Wirkung der Elektrode dar, wie sie ausführlich im Abschnitt 7.3.1 beschrieben wird. Die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion für die Vollkreis-Elektrode muss wesentlich stärker sein, verglichen mit der Gitter-Elektrode, da sonst kein solch geringer Stromwert möglich ist. Der Schnittpunkt des durch Propen und Sauerstoff induzierten Stromflusses aus Abbildung 9.8 zeigt jeweils das sich theoretisch ergebende Mischpotential an. Das Mischpotential liegt aufgrund des niedrigeren mittleren Strombetrags der Propen-Reaktion bei der Vollkreis-Elektrode bei betragsmäßig niedrigeren Werten.

9.2.6 Bestimmung der elektrochemischen Größen

Die elektrochemischen Größen, die für die Modellierung nötig sind, können mittels Polarisation der jeweiligen Elektroden abgeschätzt werden. Schematisch soll dies in Abbildung 9.9 anhand der Stromkurve der Sauerstoff-Reaktion (3.14) und der Propen-Reaktion (3.15) gezeigt werden. Über die Steigung der beiden Äste, die jeweils für negative Potentiale den kathodischen Anteil bzw. positive Potentiale den anodischen Anteil der Kinetik andeuten, kann auf die Durchtrittsfaktoren $\alpha_{O_2,C}$ und $\alpha_{O_2,A}$ geschlossen werden. Die Steigung der Äste entspricht hierbei der Ableitung der Butler-Volmer-Gleichung (3.10) nach dem Elektrodenpotential, wobei jeweils der kathodische oder anodische Anteil

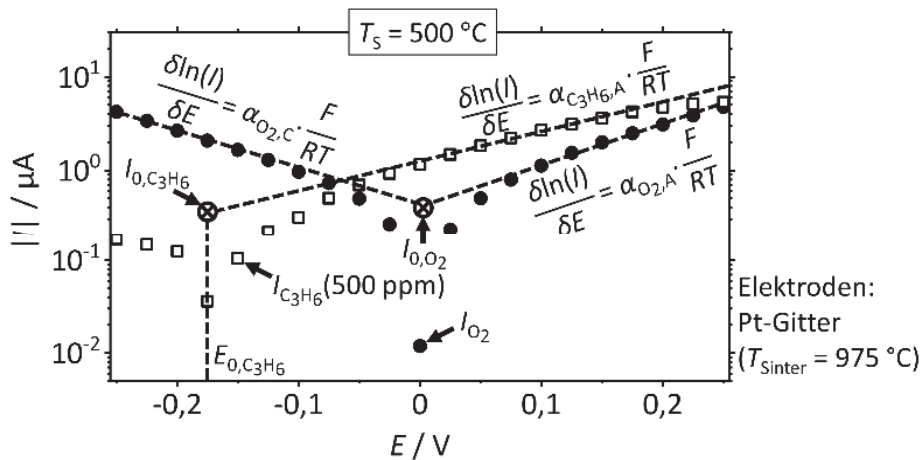


Abbildung 9.9: Schema zur Bestimmung der elektrochemischen Größen für die Sauerstoff-Reaktion (3.14) und Propen-Reaktion (3.15) an einer Pt-Gitter-Elektrode bei 500 °C Betriebstemperatur.

vernachlässigt wird. Dabei gilt es zu beachten, dass dies zunächst als Richtwert zu betrachten ist. Der genaue Wert muss über das Modell detailliert angenähert werden, da der Ohm'sche Anteil hier zum Tragen kommt. Im Schnittpunkt der geradlinig verlängerten Äste kann darüber hinaus der Stromwert I_{0,O_2} abgelesen werden [93]. Mit der Elektrodenfläche S_E kann daraus die Austauschstromdichte j_{0,O_2} berechnet werden. Prinzipiell kann die Bestimmung der Parameter für die Propen-Reaktion (3.15) analog dazu durchgeführt werden. Der Vorgang muss jedoch etwas abgeändert werden, da der kathodische Anteil der Stromwerte der Propen-Reaktion aufgrund der gewählten Polarisationsgrenzen von ± 250 mV nicht ausreichend aufgelöst ist. Der Stromwert I_{0,C_3H_6} für einen Propenanteil von 500 ppm, der ebenfalls durch die Division mit der Elektrodenfläche S_E die Austauschstromdichte j_{0,C_3H_6} liefert, kann jedoch am Schnittpunkt des anodischen Asts mit dem Gleichgewichtspotential E_{0,C_3H_6} abgelesen werden. Letzteres kann wiederum am Minimum der berechneten Stromwerte $I_{C_3H_6}$ angenommen werden, wobei das hier vorliegende Gleichgewichtspotential E_{0,C_3H_6} von ca. - 175 mV reproduzierbar für verschiedene Sensortemperaturen und Elektrodenkonfigurationen auftritt. Das Gleichgewichtspotential für die Sauerstoff-Reaktion E_{0,O_2} ist mit dem gewählten Messsystem nicht bestimmbar. Die Leerlaufspannung liegt bei 0 V, wobei dies nicht dem Gleichgewichtspotential der Sauerstoff-Reaktion entspricht. Tatsächlich folgt daraus nur, dass das Potential an der Gegenelektrode nahezu gleich ist. Daher wird eine Abschätzung von E_{0,O_2} anhand der Literatur nötig sein. Dies wird im Abschnitt 10.3.1 beschrieben.

9.3 Fazit der elektrochemischen Charakterisierung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mit elektrochemischen Untersuchungsmethoden einige der Systemeigenschaften zu quantifizieren. Mittels der Impedanzspektroskopie konnte die Leitfähigkeit des Elektrolyten in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Die Kenntnis der Leitfähigkeit ist nötig, da der Ohm'sche Anteil des Sensoraufbaus durchaus relevant für die modellbasierte Beschreibung der Stromdichten ist. Die Kinetik der konkurrierenden Reaktionen an Mischpotential-Elektroden wurde mittels der Polarisationskurven charakterisiert. Die aufgenommenen Kurvenverläufe lassen sich in Übereinstimmung mit der Literatur den Mechanismen von kinetisch bestimmten Prozessen zuordnen. Auch ein Ohm'scher Anteil ist laut der Messdaten nicht auszuschließen. Die Kinetik lässt sich einwandfrei anhand der Kurven bestimmen, wobei die wichtigsten Größen der Elektrodenkinetik, wie sie detailliert in Kapitel 3.1 beschrieben wird, quantifiziert werden konnten. Fehlende, relevante Parameter können der Literatur entnommen werden, während auch einige Abschätzungen für nicht direkt messbare Größen vorgenommen werden müssen. Genaueres wird im folgenden Kapitel beschrieben.

10 Finite-Elemente-Modell für Mischpotential-Sensoren

In diesem Kapitel soll aus den Erkenntnissen der Versuche, den daraus abgeleiteten Modellvorstellungen zu den Mechanismen und den in der elektrochemischen Charakterisierung bestimmten Größen ein FE-Modell erstellt werden, welches sämtliche Prozesse an Mischpotential-Sensoren koppelt. Anhand dieser Betrachtung können die angenommenen Mechanismen validiert werden. Mit dem Modell können auch Vorhersagen z.B. zu Einflüssen von Geometrievariationen getroffen werden. Modellvorstellungen zu nicht direkt messbaren Einflussfaktoren können anhand der Simulation verifiziert werden. Hierfür werden zunächst die dem Modell zu Grunde liegenden Mechanismen und Gleichungen erklärt. Danach soll ein allgemein gültiger Datensatz anhand der Polarisationskurven erstellt werden. Schließlich soll mit dem Datensatz getestet werden, ob auch die Messungen der Leerlaufspannung durch die Berechnung abgebildet werden.

10.1 Theoretische Grundlagen

Bei der Modellierung des Sensorsignals können dank der modernen Software-Tools, wobei hier COMSOL Multiphysics® verwendet wird, verschiedenste Einflussfaktoren auf das betrachtete System einbezogen werden. Je nach Relevanz und zur Verfügung stehenden Ressourcen sollte ein numerisches Modell nur die nötigen Elemente enthalten, um Rechenaufwand und Komplexität im Rahmen zu halten. In dieser Arbeit werden daher die nötigen Gleichungen zur Berechnung eines stationären 1D-Sensormodells beschrieben, wobei lediglich einige Kommentare auf die benötigten Erweiterungen für das ebenso berechnete 3D-Modell hinweisen. Eine Übersicht der Modellparameter ist in Tabelle F.2 im Anhang F zu finden.

Prinzipiell kann das qualitative Verhalten der Mischpotential-Bildung auch nur über die Butler-Volmer-Gleichung (3.10), also ohne FEM-Modell, beschrieben werden. Auch eine nulldimensionale Berechnung der Reaktions-Diffusions-Gleichung zur Abschätzung der Analyt-Konzentrationen in der Elektrode ist möglich. Eine quantitative Beschreibung der gesamten Prozesskette nur über diese Methoden ist, wie sich herausstellte, nur schwer möglich. Beispielsweise ist der Ohm'sche Anteil des Systems, vor allem für höhere Potentiale, essentiell für eine quantitative Modellierung der gemessenen Werte. Unter

Berücksichtigung von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen und Geometrievariationen ist ein FE-Modell, speziell für Analyt-Gemische, unerlässlich.

Nach Dosieren der jeweiligen Gaskomponente i wird diese entweder per Konvektion anhand des Geschwindigkeitsfeldes \vec{u} und per Diffusion im Messaufbau verteilt. Je nach zugehörigen Diffusionskoeffizienten D_i kann die Konzentration c_i gemäß der Reaktions-Diffusions-Gleichung (10.1) berechnet werden [170].

$$\vec{u} \cdot \text{grad } c_i - D_i \cdot \text{div}(\text{grad } c_i) = R_i \quad (10.1)$$

Hierbei wird durch den Quellterm R_i eine mögliche Reaktion des Stoffes berücksichtigt. Die Konzentration c_i wird über die molare Masse M_i und die Dichte ρ_i anhand des Stoffmengenanteils y_i berechnet [171]:

$$c_i = y_i \cdot \frac{\rho_i}{M_i} \quad (10.2)$$

In der Nähe der Elektrode wird, bei ausreichender Durchmischung des Systems, die Konzentration der Komponente in der freien Gasphase $c_{i,b}$ weitestgehend der dosierten Menge entsprechen. Durch eine möglicherweise heterogen katalysierte Reaktion an der Elektrode kann sich die Konzentration jedoch verändern. Hierbei findet kein Ladungsaustausch statt, der zur Potentialbildung aktiv beiträgt. Die tatsächlich detektierte Konzentration $c_{i,s}$ an der Dreiphasengrenze kann sich daher von der dosierten Menge unterscheiden. Innerhalb der Elektrode kann außerdem der Konvektionsterm aufgrund der geringen Gasgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Hier ist die Diffusion der bestimmende Mechanismus. Der Diffusionskoeffizient D_i wird in dieser Arbeit gemäß Gleichung (10.3) anhand des Stoffmengenanteils y_i , der Porosität ε_p und der Tortuosität τ der Elektrode berechnet [172-175]. Für eine Gaskomponente i wird nur die Interaktion mit dem im Übermaß vorhandenen Stickstoff als relevant für die Diffusion eingestuft.

$$D_i = (1 - y_i) \cdot \frac{D_{i,N_2}}{y_{N_2}} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (10.3)$$

Der Diffusionskoeffizient D_{i,N_2} , der in Bezug auf die Wechselwirkung mit N_2 berechnet wird, wird in dieser Arbeit laut [176] gemäß Gleichung (10.4) abgeschätzt.

$$D_{i,N_2} = 1,86 \cdot 10^{-3} \frac{\text{atm} \cdot \text{\AA} \cdot \text{cm}^2 \cdot \sqrt{\frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{\text{s} \cdot \text{K}^{\frac{3}{2}}} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_i}}}{p \cdot d_i^2 \cdot \Omega_i} \quad (10.4)$$

Benötigt werden die molare Masse M_i , der absolute Druck p , der Kollisionsdurchmesser d_i (ebenfalls auf N_2 bezogen) und das Kollisionsintegral Ω_i . Letzteres wird anhand der Abschätzung in [177] wie folgt berechnet:

$$\Omega_i = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 \cdot T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \cdot T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \cdot T^*)} \quad (10.5)$$

Die normierte Temperatur T^* wird mit Gleichung (10.9) anhand der charakteristischen Energie ϵ_i , der Gaskomponente i und der Boltzmann-Konstante k_B berechnet [178].

$$T^* = \frac{T}{\sqrt{(k_B/\epsilon_i) \cdot (k_B/\epsilon_{N_2})}} \quad (10.6)$$

Ist die Durchmischung in freier Gasphase nicht ideal und die Gasgeschwindigkeit innerhalb der Elektrode nicht vernachlässigbar, ist das Geschwindigkeitsfeld explizit anhand der Navier-Stokes-Gleichung zu bestimmen. Dabei kann außerdem die Temperaturverteilung eine entscheidende Rolle spielen, die dann über die Energieerhaltungssätze berechnet wird. Eine Modellierung, die all diese physikalischen Effekte einbezieht, wurde für einen thermoelektrischen Gassensor in [179] ausgeführt. Die verwendete Theorie könnte bis auf den Sensormechanismus des thermoelektrischen Prinzips analog angewandt werden.

Der Quellterm soll im Modell zum Beispiel die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion der Propen-Oxidation (7.1) einbeziehen, wobei die Implementierung anderer Analyten analog erfolgt. Ein möglicher Einfluss der Produkte auf das System wird vernachlässigt. Daher wird außerdem nur die Hinreaktion zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit v_f berücksichtigt, wie in (10.7) beispielhaft für Propen gezeigt.

$$v_f = k_f \cdot (1 - \theta_{C_3H_6}) \cdot c_{C_3H_6} \cdot c_{O_2} \quad (10.7)$$

Wieder wird ein Arrhenius-Faktor k_f analog zu (3.13) berechnet, während $\theta_{C_3H_6}$ die Besetzung der Reaktionsplätze der Elektrode einbezieht. Dafür wird hier folgender Zusammenhang ohne explizite Berechnung der adsorbierten Spezies in Bezug auf eine Langmuir-Isotherme K_L verwendet:

$$\theta_i = \frac{K_L \cdot y_i}{1 + K_L \cdot y_i} \quad (10.8)$$

Der Quellterm berechnet sich nun je nach stöchiometrischem Koeffizient $\nu_{i,w}$ durch die Summe über alle Reaktionen w zu:

$$R_i = \sum_w \nu_{i,w} \cdot v_w \quad (10.9)$$

Ist die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion der Elektrode von geringem Ausmaß, kann der Quellterm vernachlässigt werden. Wird darüber hinaus angenommen, dass die Gaskomponente ungehindert zur Dreiphasengrenze diffundieren kann, ist die Berechnung von (10.1) nicht nötig. Die dosierte Spezies-Konzentration ist dann gleich der

Oberflächenkonzentration ($c_{i,b} = c_{i,s}$). Würde die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion hingegen sehr ausgeprägt sein, könnte eine daraus folgende Exothermie die Temperatur des Systems beeinflussen (siehe [179]).

Je nachdem zu welchem Wert die Analyt-Konzentration berechnet wird, kann dann ein Ladungsträgeraustausch entsprechend der Butler-Volmer-Gleichung (3.10) implementiert werden. Schwierig hierbei gestaltet sich die Umsetzung der in Kapitel 3.1 beschriebenen Modellvorstellungen, die vorwiegend für einstufige Reaktionsmodelle gültig sind. Allein die Komplexität von Modellen zur Beschreibung des Stromflusses der Sauerstoff-Reaktion (3.14) ist enorm, wie in [180-183] gezeigt. Die Berechnung anderer Analyten ist meist jedoch noch komplexer. So besteht zum Beispiel die Propen-Oxidation aus einigen Reaktionsstufen mehr, wie es in [155] verdeutlicht ist. Allerdings können auch mit vereinfachten Ansätzen zur Beschreibung des jeweils übergeordneten (einstufigen) Reaktionsmechanismus, wie hier in (3.14) und (3.15) (siehe S. 12) angenommen, eine hinreichend genaue Übereinstimmung der realen Vorgänge erzielt werden, wie z.B. in [154] oder [184] für Katalysator-Modelle gezeigt wurde. Daher soll neben der Butler-Volmer-Gleichung (3.10) die Vereinfachung (10.10) für die Austauschstromdichte angenommen werden.

$$j_{0,i} = F \cdot k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \cdot (y_i)^{z_i} \quad (10.10)$$

Im Modell kann dann lokal der Zusammenhang aus Stromdichte und Potential bestimmt werden. Dabei sollte beachtet werden, dass sich das Potential nicht nur aus den induzierten Stromdichten der Ladungsträgeraustauschreaktionen ergibt. Der Ohm'sche Widerstand, ein bereits polarisierter Elektrolyt (z.B. hervorgerufen durch ein Potential an einer Gegenelektrode) oder eine unzureichende Anbindung von Elektrode an Elektrolyt kann das jeweilige Elektrodenpotential beeinflussen. Daher wird das berechnete Potential zunächst in zwei Variablen des Elektrodenpotentials φ_s und des Elektrolytpotentials φ_l aufgeteilt. Das Potential E ergibt sich aus der Differenz der beiden. Der Übergang an der Elektrolyt/Elektroden-Grenzschicht wird über die effektive Leitfähigkeit des Elektrolyten $\sigma_{l,eff}$ und der Elektrode $\sigma_{s,eff}$ bestimmt. Dieser Effektivwert wird mittels der absoluten Leitfähigkeit des Elektrolyten σ_l und der Elektrode σ_s anhand des Volumenanteils des Elektrolyten ε_l bzw. der Elektrode¹⁴ ε_s an der Grenzschicht bestimmt [185]:

$$\sigma_{l,eff} = \varepsilon_l^{1,5} \cdot \sigma_l \quad (10.11)$$

¹⁴ Der Volumenanteil der Elektrode an der Grenzschicht Elektrolyt | Elektrode entspricht $\varepsilon_s = 1 - \varepsilon_l$. Es wird hier darauf hingewiesen, dass dieser Parameter nicht mit der Porosität der Elektrode ε_p verwechselt werden sollte. Die Porosität der Elektrode ε_p gibt den Anteil mit Gasphase gefüllter Poren in der Elektrode an, während ε_s den Volumenanteil der Elektrode in der Grenzschicht Elektrolyt | Elektrode beschreibt.

$$\sigma_{s,\text{eff}} = \varepsilon_s^{1,5} \cdot \sigma_s \quad (10.12)$$

Diese Abschätzung der effektiven Leitfähigkeit erfolgt analog zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten gemäß Gleichung (10.3) (siehe S. 98) in porösen Medien. Die absolute Leitfähigkeit wird dabei mit dem Quotienten aus Volumenanteil des Elektrolyten ε_l bzw. der Elektrode ε_s und der Tortuosität berechnet. Dieser Quotient wird hier vereinfacht durch $\varepsilon_l^{1,5}$ bzw. $\varepsilon_s^{1,5}$ nach der Bruggeman-Theorie ausgedrückt [186,187]. Der Zusammenhang für die orts aufgelöste Stromdichte und das orts aufgelöste Potential wird jeweils wie folgt berechnet:

$$j_l = -\sigma_{l,\text{eff}} \cdot \text{grad}(\varphi_l) \quad (10.13)$$

$$j_s = -\sigma_{s,\text{eff}} \cdot \text{grad}(\varphi_s) \quad (10.14)$$

Die lokale Stromdichte ergibt sich dann jeweils aus der Summe der durch die O_2 - (3.14) und C_3H_6 -Reaktion (3.15) induzierten Stromdichte:

$$\text{grad}(j_l) = A_{\text{spez}} \cdot (j_{\text{C}_3\text{H}_6} + j_{\text{O}_2}) \quad (10.15)$$

$$\text{grad}(j_s) = A_{\text{spez}} \cdot (j_{\text{C}_3\text{H}_6} + j_{\text{O}_2}) \quad (10.16)$$

Der Parameter A_{spez} stellt die aktive spezifische Oberfläche je Volumeneinheit der Grenzschicht dar. Deren Wert kann je nach Morphologie verschiedenste Größenordnungen annehmen [188], wobei A_{spez} hier anhand der Polarisationsmessungen abgeschätzt wird. Bei einer bestimmten Austauschstromdichte können die Werte des Stroms nur über eine ausreichend hohe spezifische Oberfläche erreicht werden. Der Parameter A_{spez} muss dann unabhängig von der Temperatur gültig sein.

10.2 Aufbau des Modells in 1D-Geometrie

Aufgrund der Axialsymmetrie der realen Bauteil- und damit Elektrodengeometrie, sowie der homogenen Temperaturverteilung ist es möglich, die Mechanismen am Mischpotential-Sensor mit einer 1D-Geometrie, stellvertretend für die Achse der YSZ-Scheibe, darzustellen. Abbildung 10.1 zeigt ein Schema der implementierten Linien-Geometrie anhand der Aufteilung entsprechend der zugehörigen Materialzusammensetzung. Das Gas diffundiert durch den Bereich der Elektrode ein, wobei die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion (wie im Beispiel auf S. 62 für Propen mit (7.1) ausgedrückt) möglich ist. Die elektrische Leitfähigkeit entspricht hier der des Platins, wobei der Effektivwert $\sigma_{s,\text{eff}}$ gleich σ_s ist. Als Randbedingung wird ein konstantes Elektrodenpotential E_{RE} für die Referenzelektrode und E_{WE} für die Arbeitselektrode vorgegeben. Sollte eine der Elektroden polarisiert werden, wird das entsprechende Potential variiert, während das Potential der Gegenelektrode auf 0 V gesetzt wird. Soll hingegen das Sensorsignal berechnet werden, wird, wie in realen Messungen, eine

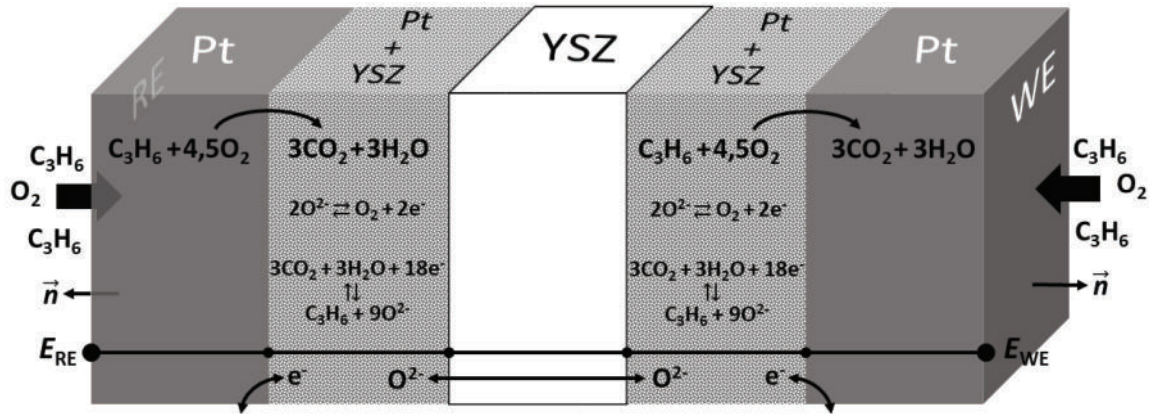


Abbildung 10.1: Schema der implementierten Linien-Geometrie mit zugehöriger Aufteilung entsprechend der Materialzusammensetzung. Die Bereiche entsprechen den Elektroden, den Grenzschichten Elektrode-Elektrolyt, sowie dem Elektrolyten. Zusätzlich sind die Reaktionen in den zugehörigen Abschnitten der Linien-Geometrie eingezeichnet, wobei nur die Propen-Reaktion beispielhaft gezeigt wird. Ionen- und Elektronenbewegung werden in Form der Leitfähigkeiten von Pt und YSZ implementiert.

Messung der Leerlaufspannung an einem hohen Widerstand R_{mess} angenommen. Dann gilt für die Randbedingung am Rand der RE $\delta\Omega_{\text{RE}}$ Gleichung (10.17) bzw. Gleichung (10.18) für den Rand der WE $\delta\Omega_{\text{WE}}$.

$$\int_{\delta\Omega_{\text{RE}}} j_s \cdot \vec{n} \, \delta S = - (E_{\text{RE}} - E_{\text{WE}}) / R_{\text{mess}} \quad (10.17)$$

$$\int_{\delta\Omega_{\text{WE}}} j_s \cdot \vec{n} \, \delta S = - (E_{\text{WE}} - E_{\text{RE}}) / R_{\text{mess}} \quad (10.18)$$

Anhand der Flächennormalen \vec{n} über die jeweilige Fläche S wird somit der Stromfluss an den Systemrändern berechnet. In der Geometrie folgt auf das Gebiet der Elektroden die Elektrode-Elektrolyt-Grenzschicht. Die effektive Leitfähigkeit ergibt sich hier aus den Gleichungen (10.11) und (10.12). Weiterhin wird ein Ladungsträgeraustausch durch die Reaktion der Umwandlung von Sauerstoff zu Oxidionen (3.14) und dem Propen-Umsatz unter Verbrauch dieser Oxidionen (3.15) induziert. Die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion kann hier weiterhin stattfinden. Die Dicke der Elektrode-Elektrolyt-Grenzschicht wird als konstant unabhängig von der Elektrodenkonfiguration angenommen. Veränderte Elektrodenschichtdicken werden daher lediglich durch Anpassung des Elektrodenbereichs, der nur aus Pt bestehen soll, vorgenommen.

In der Mitte der Linien-Geometrie befindet sich der Elektrolyt für den die Leitfähigkeit σ_l gilt. Hier kann kein Gas hineindiffundieren, sodass an den Rändern der Grenzschicht kein Stofffluss stattfindet. Die Leitfähigkeit von Pt wird gemäß Gleichung (10.19) anhand von

dessen Temperaturkoeffizienten a und b , sowie dem spezifischen Widerstand ρ_0 berechnet.

$$\sigma_s = \frac{1}{\rho_0 \cdot (1 + a \cdot (T - T_0) + b \cdot (T - T_0)^2)} \quad (10.19)$$

Das im Modell eingesetzte Gleichgewichtspotential E_{0,O_2} wird anhand der Annäherung aus [182] gemäß Gleichung (10.20) berechnet.

$$E_{0,O_2} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln(y_{O_2}) \quad (10.20)$$

Weiterhin ist die Anzahl an übertragenen Ladungsträgern zu beziffern. Für die Sauerstoff-Reaktion kann bei einer Betriebstemperatur von 500 °C angenommen werden, dass zwei Ladungsträger je eingebautes Ion übertragen werden. Die Beziehung $n_{O_2} = 2$ wurde bereits in [189] verwendet. Für die Reaktionen des jeweils betrachteten Analyten ist dies aufgrund des mehrstufigen Reaktionsmodells nicht trivial. Die besten Annäherungen des Modells ergeben sich jedoch mit $n_i = 1$. Prinzipiell könnte dies bedeuten, dass in einem Schritt dieser mehrstufigen Reaktionen ein Ladungsträger übertragen wird. Diese Reaktionsstufe ist dabei die langsamste und dominiert daher die Reaktionsgeschwindigkeit respektive die induzierte Stromdichte [93, S. 144]. Darüber hinaus kann der Stromfluss mit der Bedingung $\alpha_{i,A} = 1 - \alpha_{i,C}$ für sämtliche Reaktionen berechnet werden.

10.3 Modellierung der Polarisationskurven an Pt-Gitter-Elektroden

Die ersten Berechnungen werden mit den Messwerten der Polarisationskurven verifiziert, da viele Parameter anhand dieser bestimmt werden. Erst wenn hier eine Übereinstimmung von Modell und Praxisversuchen erzielt wird, können weitere Untersuchungen folgen. Der Einfluss der heterogenen Katalyse soll zunächst nicht betrachtet werden, da zuvor gezeigt werden muss, dass die im Modell hinterlegten Berechnungen allgemein gültig sind. Daher sollten die Einflussfaktoren zunächst auf ein Minimum reduziert werden, um mögliche Fehlerquellen effektiv zu finden. Da die Gitter-Elektroden laut den Untersuchungen in Kapitel 7 die geringste katalytische Aktivität zeigen, werden zunächst diese ohne Berücksichtigung der heterogenen Katalyse modelliert.

10.3.1 Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Zunächst soll gezeigt werden, dass die der Literatur entnommenen Abschätzungen der Sauerstoff-Reaktion gültig sind. Ebenso soll in einem ersten Beispiel deutlich werden, inwiefern die aus Messungen gewonnenen Parameter die Polarisationskurven nachbilden. Die Ergebnisse der Messungen und der Modellierung sind in Abbildung 10.2 dargestellt. Für die Messungen wird der Sauerstoffanteil der Atmosphäre an der WE variiert, während die RE weiterhin dem Grundgas ausgesetzt ist. Die Verschiebung der Kurven aufgrund des

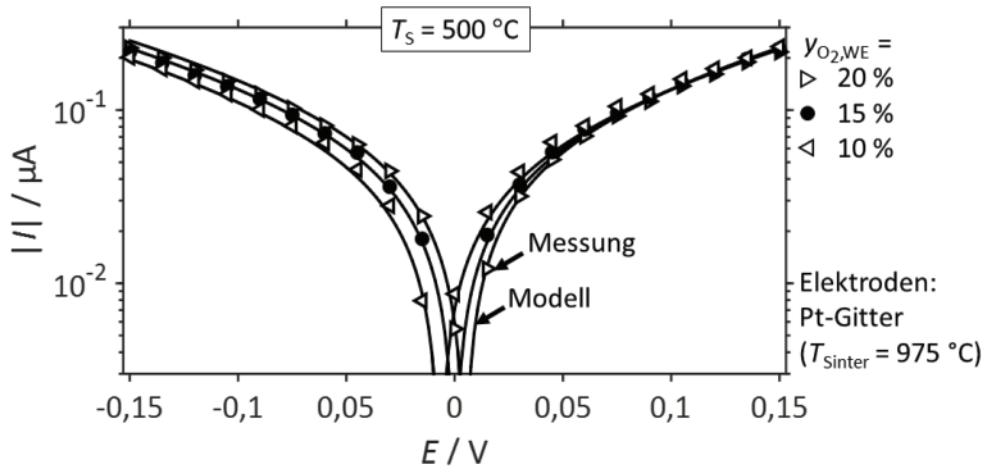


Abbildung 10.2: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Polarisationkurven bei Variation des Sauerstoffanteils im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975 \text{ °C}$) bei 500 °C Betriebstemperatur.

unterschiedlichen Potentials an den beiden Elektroden bei unterschiedlichem Sauerstoffanteil ist erkennbar. Ebenso zu sehen ist, dass die Stromkurven der Sauerstoff-Reaktion detailliert mit dem Modell nachgebildet werden können. Hierbei wird nicht nur eine präzise Übereinstimmung der Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials, d.h. der Verschiebung der Stromkurven entlang der Abszisse, von dem Sauerstoffanteil gemäß Gleichung (10.20) deutlich.

Ebenso ist die Abhängigkeit der absoluten Stromwerte vom Sauerstoffanteil gemäß Gleichung (10.10) im Detail abbildbar, wobei hier laut [180] $Z_{\text{O}_2} = 0,5$ gilt. Es ist nun möglich, mit dem gewählten Modell die aufgenommenen Daten nachzubilden. Der bisher gewonnene Datensatz muss nun ohne Abänderung auch für die weiteren Reaktionen gültig sein. Schon bei der Modellierung der Stromkurven der Sauerstoff-Reaktion ist deutlich geworden, dass der Zusammenhang von Stromwerten und Potential für verschiedene Stoffkonzentrationen und Betriebstemperaturen nur gültig ist, wenn auch der Widerstand des Elektrolyten sowie der Durchtrittswiderstand der Elektrode in Form der Grenzflächen-Eigenschaften (z.B. $\sigma_{\text{s,eff}}$, $\sigma_{\text{l,eff}}$, A_{spez}) passend zum vermessenen System gewählt werden. Sind die Parameter unpassend, so stimmt z.B. der berechnete Stromwert nicht mit den Messdaten überein, die anodischen und kathodischen Äste lassen sich nur mit asymmetrischen Werten für die Durchtrittsfaktoren darstellen, Änderungen der Gaskonzentration führen zu größeren oder kleineren Effekten verglichen mit den Messungen usw. Wird der Ohm'sche Anteil z.B. zu hoch gewählt, sind die Werte des Stroms in der Simulation stets zu niedrig verglichen mit den Messwerten. Das nötige Zusammenspiel der Parameter zeigt jedoch, dass die gewählten Randbedingungen und hinterlegten physikalischen Eigenschaften und angenommenen Mechanismen zum System gültig und in ihrem Umfang nötig sind.

10.3.2 Variation des Analyt-Stoffmengenanteils

Die Parameter zur Berechnung des Mechanismus des Sauerstoff-Einbaus in den Elektrolyten sind vorhanden. Nun können die Messdaten für die Messung bei 500 ppm Propen und im Grundgas über das Modell angenähert werden. Schwierig ist es, von diesen Daten auf andere Analytanteile zu schließen, da der Parameter $Z_{C_3H_6}$, mit dem die Propen-Konzentration potenziert wird, noch völlig unbekannt ist. Durch Variation dieses Exponenten aus Gleichung (10.10) (siehe S. 100) war es möglich, einen Zusammenhang herzustellen, der die Variation der dosierten Propen-Konzentration abbildet. Dies ist in Abbildung 10.3 dargestellt.

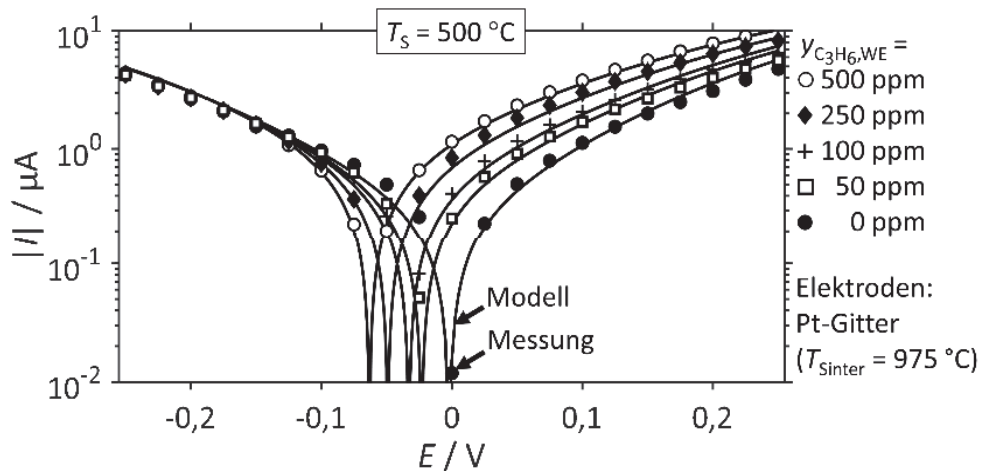


Abbildung 10.3: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Polarisationskurven bei Variation des Propen-Stoffmengenanteils $y_{C_3H_6}$ im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{Sinter} = 975\text{ °C}$) bei 500 °C Betriebstemperatur. Für den Exponenten $Z_{C_3H_6}$ aus Gleichung (10.10) kann jeweils der Durchtrittskoeffizient $\alpha_{C_3H_6,A}$ angenommen werden.

Interessanterweise kann der Exponent $Z_{C_3H_6}$ dem Durchtrittskoeffizienten $\alpha_{C_3H_6,A}$ gleichgesetzt werden. Der Zusammenhang zwischen den Stromwerten und dem Durchtrittskoeffizienten kann auch durch die Korrelation aus Austauschstromdichte j_{0,C_3H_6} und Propenanteil $y_{C_3H_6}$ ausgedrückt werden. In Abbildung 10.4 sind daher die aus den Messungen bestimmten Austauschstromdichten über dem zugehörigen dosierten Propen-Stoffmengenanteil aufgetragen. Zur Annäherung der Messwerte wird Gleichung (10.10) verwendet, welche die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Analyt-Konzentration beschreibt. Der Exponent kann hierbei zu 0,75 beziffert werden, was dem anodischen Durchtrittskoeffizienten entspricht.

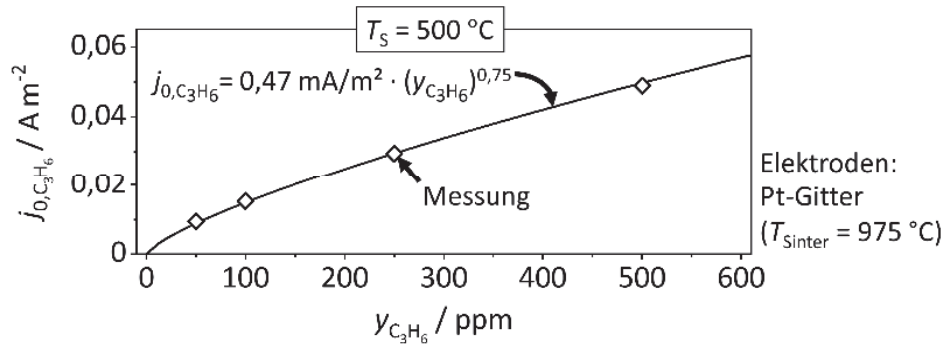
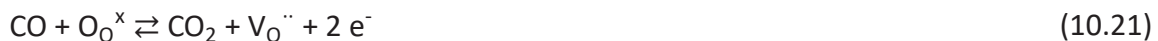


Abbildung 10.4: Austauschstromdichte der Propen-Reaktion über dem dosierten Propen-Stoffmengenanteil unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975 \text{ °C}$) bei 500 °C Betriebstemperatur. Die Symbole zeigen jeweils die anhand der Messwerte bestimmte Austauschstromdichte, während die eingezeichnete Kurve eine Annäherung mittels Gleichung (10.10) zeigt.

Dieser Zusammenhang ist auch für andere Analyten gültig. Daher sind Polarisationskurven unter Exposition zu CO bzw. H_2 aufgenommen worden. Der an der Dreiphasengrenze stattfindende Ladungsträgeraustausch folgt den Reaktionen (10.21) bzw. (10.22):



Die modellierten Stromwerte für die CO- bzw. H_2 -Dosierung werden analog zur Herleitung der Propen-Werte erstellt und sind in Abbildung 10.5 aufgetragen. Da die Reaktion auf diese Analyten verglichen mit Propen geringer ausfällt, ist die Abszisse auf den jeweiligen Bereich skaliert bzw. werden höhere Konzentrationen während der Messung

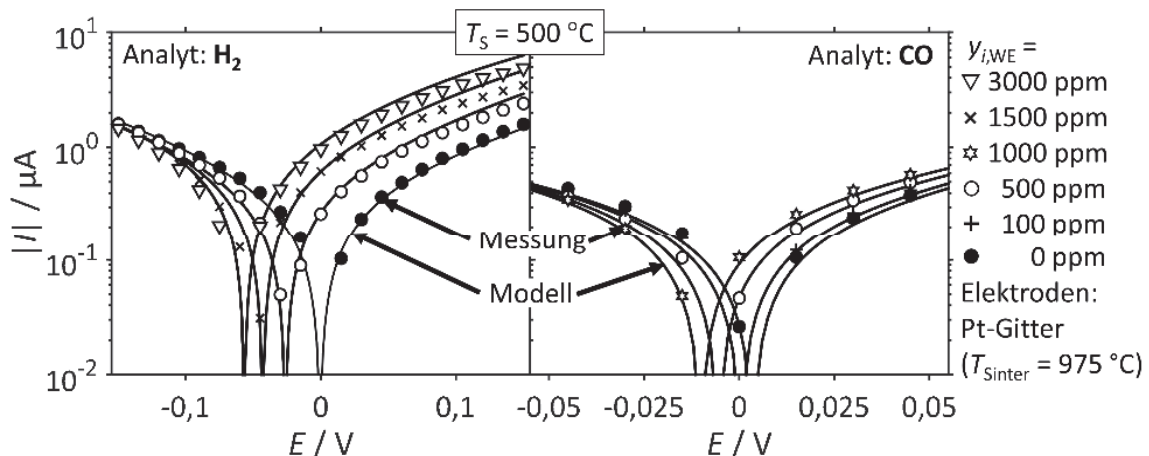


Abbildung 10.5: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Polarisationskurven bei Variation des Analyt-Stoffmengenanteils $y_{i,\text{WE}}$ unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975 \text{ °C}$) bei 500 °C Betriebstemperatur. Für den Exponenten Z_i kann unabhängig vom Analyten jeweils der Durchtrittskoeffizient $\alpha_{i,A}$ angenommen werden.

verwendet. Es werden jeweils mehrere Analyt-Konzentrationen untersucht. Der Übersicht halber sind neben der Messung im Grundgas nur drei weitere Polarisationskurven dargestellt. Auch hier kann mit dem Datensatz, der aus den Messwerten bei einer bestimmten Analyt-Konzentration gewonnen wird, auf die Stromwerte bei anderen Konzentrationen geschlossen werden, indem der Exponent Z_i aus Gleichung (10.10) durch den anodischen Durchtrittsfaktor $\alpha_{i,A}$ ausgedrückt wird.

10.3.3 Variation der Sensortemperatur

Anhand der gemessenen Daten in Abbildung 10.6 ist erkenntlich, dass mit sinkender Temperatur die Austauschstromdichte der einzelnen Reaktionen sinkt, wie es in Kapitel 9.1.1 beschrieben wird. Die Messdaten können jedoch grundsätzlich auch bei anderen Temperaturen mit dem FEM-Modell nachgebildet werden, wie der Abbildung zu entnehmen ist.

Anhand des Zusammenhangs der Austauschstromdichte und der Temperatur aus Gleichung (10.10) lassen sich jeweils gemäß der enthaltenen Arrhenius-Gleichung (3.13) die Parameter k_{O_2} und $k_{C_3H_6}$ berechnen. Die Abhängigkeit der Temperatur lässt sich dann durch Bestimmen der Aktivierungsenergie $E_{A,i}$ und des präexponentiellen Faktors $k_{0,i}$ annähern. Die Annäherungen und die Werte, die aus den Messungen bei Propen-Dosierung für 500 °C (siehe Abbildung 10.3 auf S. 105), 450 °C und 400 °C (siehe Abbildung 10.6) bestimmt worden sind, sind in Abbildung 10.7 dargestellt. Für eine exakte Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors sollten deutlich mehr als drei Messwerte verwendet werden. Da die Annäherung über die drei hier gezeigten Messwerte

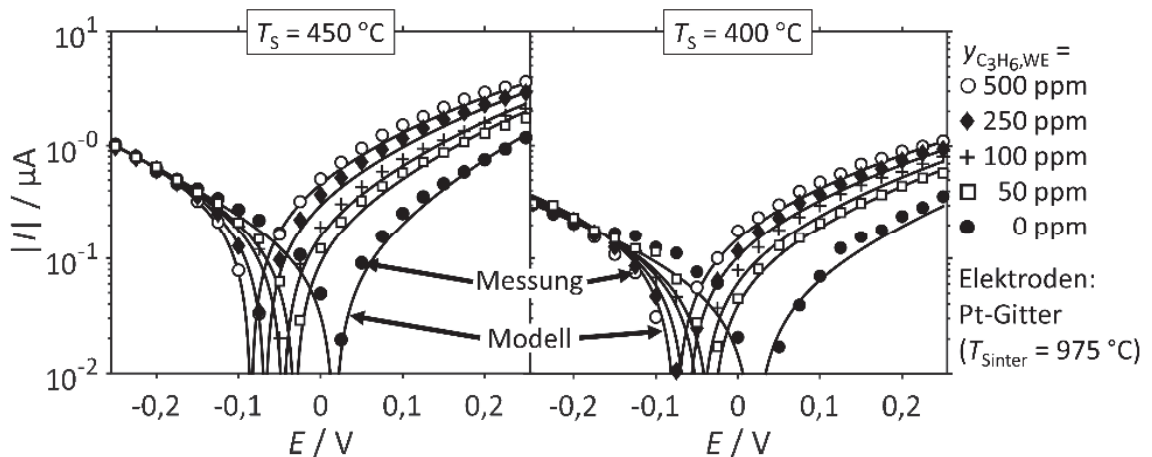


Abbildung 10.6: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Polarisationskurven bei Variation des Analyt-Stoffmengenanteils im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{sinter}} = 975 \text{ °C}$) bei 450 °C und 400 °C Betriebstemperatur. Für den Exponenten $Z_{C_3H_6}$ aus Gleichung (10.10) kann jeweils der Durchtrittskoeffizient $\alpha_{C_3H_6,A}$ angenommen werden.

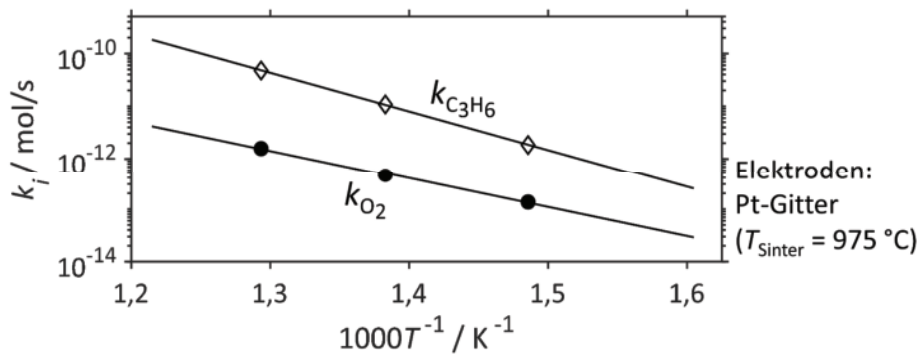


Abbildung 10.7: Simulierte (Linien) und aus Messungen (Symbole) bestimmte Arrhenius-Parameter, berechnet anhand Gleichung (3.13), über der inversen Temperatur. Durch die Annäherung kann die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte in Gleichung (10.10) über die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor bestimmt werden.

jedoch eine präzise Modellierung des Sensorverhaltens ermöglicht, ist es bei diesen Messwerten belassen worden. Mit den Arrhenius-Parametern lässt sich nun das Sensor-Verhalten für andere Temperaturen sowohl interpolieren als auch extrapolieren. Theoretisch ist es also möglich, die Kinetik der Analyt-Reaktionen durch Aufnahme der Polarisationskurven bei zwei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen und anschließend mit diesem Datensatz auf die Reaktionseigenschaften anderer Betriebspunkte zu schließen.

Weiterhin kann aus den Messungen bestimmt werden, dass der Durchtrittskoeffizient $\alpha_{C_3H_6,A}$ eine Temperaturabhängigkeit besitzt. Der Einfluss mehrerer Mechanismen kann zur Folge haben, dass sich dieser Parameter, der im Fall der Propen-Reaktion genau genommen als Symmetriefaktor bezeichnet werden sollte [190], ändert [191]. Trotzdem kann dessen Zahlenwert weitestgehend mit einer linearen Abhängigkeit von der Temperatur angenähert werden [192,193]. Dies wird durch das Diagramm in Abbildung 10.8 verdeutlicht.

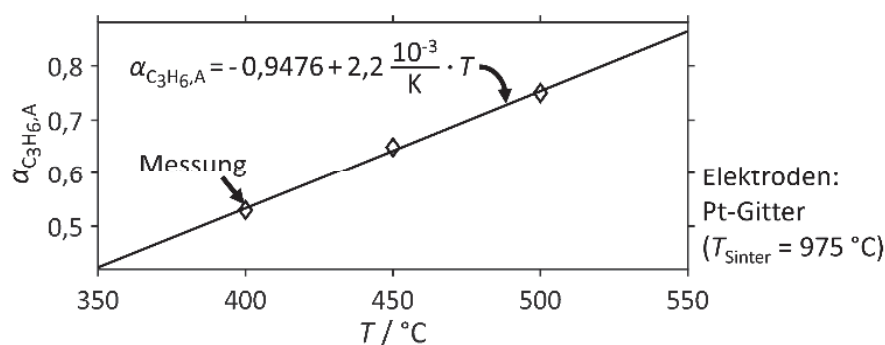


Abbildung 10.8: Angenäherter (Linien) und aus Messungen bestimmter (Symbole) Durchtrittskoeffizient $\alpha_{C_3H_6,A}$. Im betrachteten Temperaturbereich kann $\alpha_{C_3H_6,A}$ durch eine lineare Temperaturabhängigkeit beschrieben werden.

Um einen weitreichenderen Zusammenhang zwischen dem Durchtrittskoeffizienten und der Temperatur herzustellen, müsste eine umfassendere Studie mit variierenden Temperaturen und Elektrodenmorphologien durchgeführt werden. Um jedoch auch bei sehr niedrigen bzw. hohen Temperaturen sinnvolle Werte für das System zu hinterlegen, wird ein maximal möglicher Wert von 1 bzw. minimal 0 angenommen.

10.3.4 Fazit zur Modellierung der Gitter-Elektrode

Die Modellierung der Gitter-Elektrode und die damit verbundene Annahme, dass die heterogene Katalyse hier eine untergeordnete Rolle spielt, ist für die Nachbildung der Polarisationskurven erfolgreich gewesen. Es ist möglich, mit einem universellen Datensatz sowohl die Stromwerte der Sauerstoff-Reaktion als auch der Propen-Reaktion zu modellieren. Ebenso ist es möglich, die Temperaturabhängigkeit sämtlicher Einflussgrößen zu quantifizieren. Durch Erstellen des Datensatzes anhand einer Analyt-Konzentration ist es gelungen, mit hoher Genauigkeit auch auf die Stromwerte anderer Konzentrationen zu schließen. Somit ist die Basis des Modells verifiziert und es kann erweitert werden. Im nächsten Schritt sollen daher Diffusion und Reaktion der Gaskomponenten durch die poröse Elektrode berücksichtigt werden.

10.4 Modellierung der heterogenen Katalyse an der Vollkreis-Elektrode

Wird als Elektrode nicht die Gitter-Form verwendet, sondern ein Vollkreis, sinkt die Austauschstromdichte j_{0,C_3H_6} signifikant (siehe Abbildung 9.8 auf S. 93). Verglichen mit der Gitter-Elektrode erreicht ein geringerer Analytanteil die TPB, was aus der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion, wie im Beispiel für Propen gemäß Gleichung (7.1), resultiert.

Um diesen Mechanismus einzubeziehen wird für das Modell zunächst der Datensatz der elektrochemischen Größen der Gitter-Elektrode verwendet. Die Kinetik der Sauerstoff-Reaktion ist für Vollkreis- und Gitter-Elektrode ohnehin kaum zu unterscheiden (siehe Abbildung 9.8 auf S. 93), sodass eine Übereinstimmung der Messdaten für die Vollkreis-Elektrode und der Modellierung zu erwarten ist. Bezüglich der Propen-Reaktion verringert sich jedoch die in Gleichung (10.10) eingesetzte Konzentration $c_{C_3H_6}$ durch die mit Gleichung (10.7) berechnete heterogen katalysierte Gasphasenreaktion. Die berechneten Verläufe des Stoffmengenanteils über der Dicke der Elektrode d_E für die in den Messungen verwendeten Propen-Konzentrationen sind in Abbildung 10.9 dargestellt. Für die Modellierung sind die in Anhang F tabellierten Parameter verwendet worden.

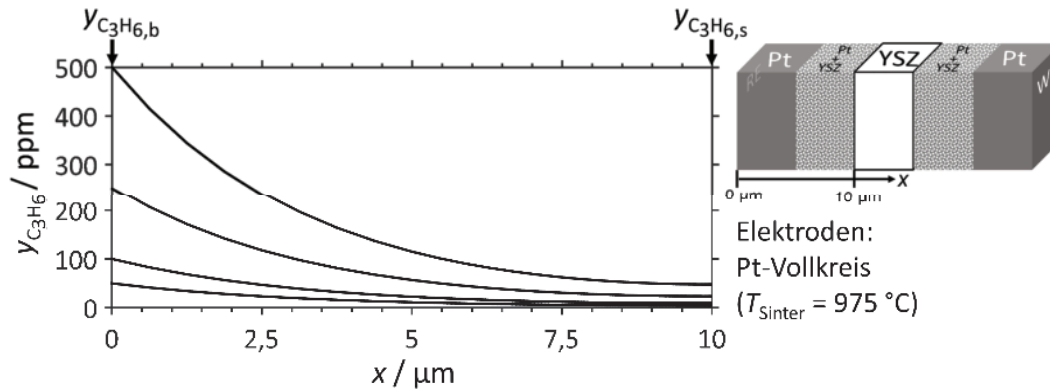


Abbildung 10.9: Simulierter Verlauf des Propen-Stoffmengenanteils $y_{C_3H_6}$ über der Ortskoordinate x entlang der Dicke der Elektrode bei Dosierung unterschiedlicher Eingangskonzentrationen. Die freie Gasphase würde sich links und der Elektrolyt rechts von der gezeigten Koordinate befinden. Der tatsächlich detektierte Analytanteil $y_{i,s}$ ist deutlich kleiner als der dosierte Anteil $y_{i,b}$ aufgrund der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion (7.1).

Werden zur Modellierung der Vollkreis-Elektrode die anhand der Gitter-Elektrode bestimmten Größen k_{0,C_3H_6} , E_{A,C_3H_6} und $\alpha_{C_3H_6,A}$ aus Gleichung (10.10) (wobei $Z_{C_3H_6} = \alpha_{C_3H_6,A}$) verwendet, ergibt sich eine präzise Übereinstimmung mit den Messwerten, wie das Diagramm in Abbildung 10.10 zeigt. Es wird deutlich, dass der Einfluss der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion für bestimmte Elektrodenkonfigurationen kaum vernachlässigt werden kann. Nur unter Berücksichtigung der katalytischen Wirkung kann das Sensorverhalten mit den gleichen kinetischen Werten, wie hier für die Pt-Elektroden, nachgebildet werden.

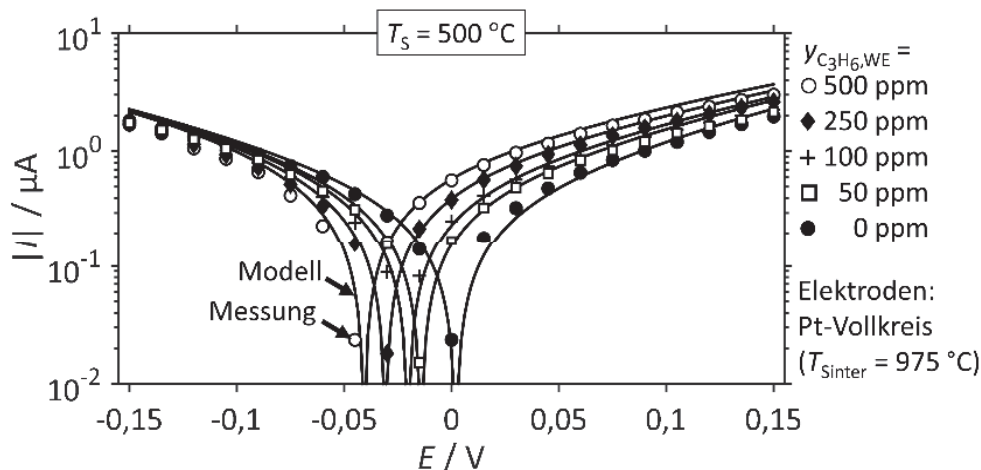


Abbildung 10.10: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Polarisationskurven bei Variation des Propen-Stoffmengenanteils im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Vollkreis-Elektroden ($T_{Sinter} = 975\text{ }^{\circ}C$) bei $500\text{ }^{\circ}C$ Betriebstemperatur. Für die Simulation werden die kinetischen Parameter der Gitter-Elektrode verwendet, während die tatsächlich zum gemessenen Stromwert führende Propen-Konzentration durch die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion (7.1) reduziert ist.

Dieses Ergebnis zeigt, dass es mit dem FEM-Modell möglich ist, mit hoher Genauigkeit die Vorgänge an Mischpotential-Elektroden darzustellen. Nicht nur die Variation der Temperatur und der Analyten, sondern auch geometrische Veränderungen können berücksichtigt werden. Dies ist vor allem aufgrund der reproduzierbaren Messungen möglich. Da bisher nur Polarisationskurven nachgebildet worden sind, sollen nun auch die Messungen der Leerlaufspannung modelliert werden, wobei der bestehende Datensatz weiterhin gültig sein müsste.

10.5 Modellierung des Sensorsignals

Mit dem erstellten Datensatz soll in diesem Abschnitt überprüft werden, ob die Modellierung auch die Messdaten widerspiegelt, wenn das Elektrodenpotential nicht durch eine Spannungsquelle angelegt wird. Wie bereits in Kapitel 10.1 beschrieben, wird hierbei angenommen, dass die beiden Elektroden über einen Messwiderstand verbunden sind. Die über den Widerstand abfallende Sensorspannung U_S wird nun entweder mit einseitiger oder mit beidseitiger Analyt-Dosierung berechnet.

10.5.1 Signal bei Messung gegen Grundgas

Die bisher gezeigten Modell-Ergebnisse umfassen die Vorgabe von konstanten Elektrodenpotentialen. Das Sensorsignal wird jedoch zumeist durch Messung der Leerlaufspannung untersucht. Hier stellt sich der Theorie nach ein Gleichgewicht gemäß Gleichung (3.19) (siehe S. 13) anhand der bilanzierten Stromdichten ein, wobei die Ströme der konkurrierenden Reaktionen in Summe Null ergeben. In Abbildung 10.11 ist das simulierte und gemessene Mischpotential an der Arbeitselektrode für verschiedene Analyten zu sehen.

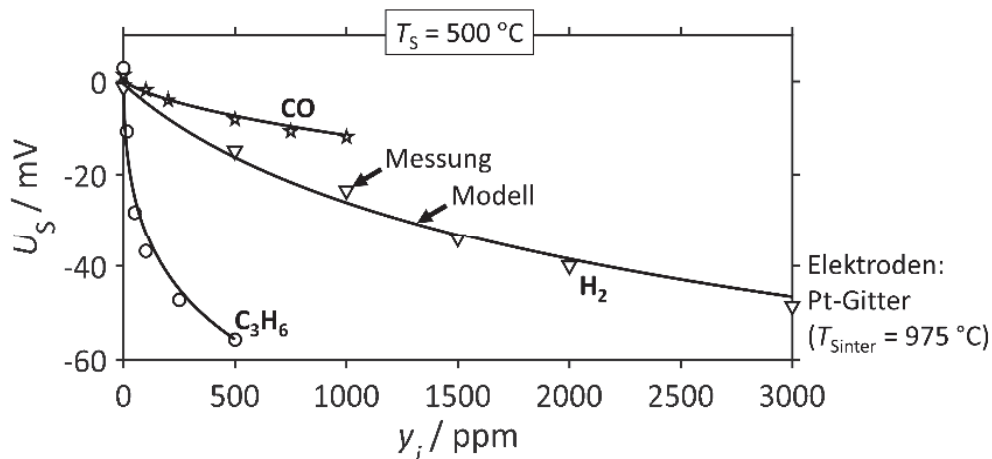


Abbildung 10.11: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Sensorsignalwerte bei Variation des Stoffmengenanteils verschiedener Analyten im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$) bei 500 °C Betriebstemperatur. Die Gegenelektrode ist jeweils dem Grundgas ausgesetzt.

Die berechneten Werte werden mit dem Datensatz bestimmt, der aus den Polarisationskurven gewonnen worden ist. Der Datensatz muss prinzipiell für beide Elektroden erstellt werden, da ihre Verhaltensweise nicht zu 100 % identisch ist. Die verwendeten Parameter sind ebenfalls im Anhang F tabelliert. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Übereinstimmung vom Modell und den Messungen erreicht werden kann. Die Korrelation der Sensorspannung und des Analyt-Stoffmengenanteils wird auch hier mit hoher Präzision nachgebildet.

10.5.2 Signal im Vergleich von Referenz- und Arbeitselektrode

Eher im Hintergrund stand bisher, dass die nötigen kinetischen und elektrochemischen Parameter der Referenzelektrode bestimmt werden müssen. Theoretisch wäre auch eine geeignete Modellierung des Verhaltens der WE möglich, wenn Reaktionen an der RE vernachlässigt würden. An der RE würde dann konstant das Potential E_{0,O_2} angenommen. Soll jedoch beidseitig ein analythaltiges Gasmisch angenommen werden, ist dies nicht mehr möglich. Sollte ein Sensorsystem mit planarem Aufbau modelliert werden, ist die Betrachtung der Kinetik an beiden Elektroden nötig. In Abbildung 10.12 ist daher die Modellierung des Mischpotentials für RE und WE dargestellt.

Zur Verdeutlichung werden in der realen Messung die Klemmenanschlüsse bei der Untersuchung der RE nicht getauscht, sodass das Sensorsignal bei Dosierung des Analyten in das Gemisch der RE ansteigt, während es sinkt, wenn die WE dem analythaltigen Gemisch ausgesetzt ist. Die Gegenelektrode enthält dann jeweils nur das Grundgas. Zunächst ist zu erkennen, dass die Messwerte mit dem Modell erneut präzise angenähert

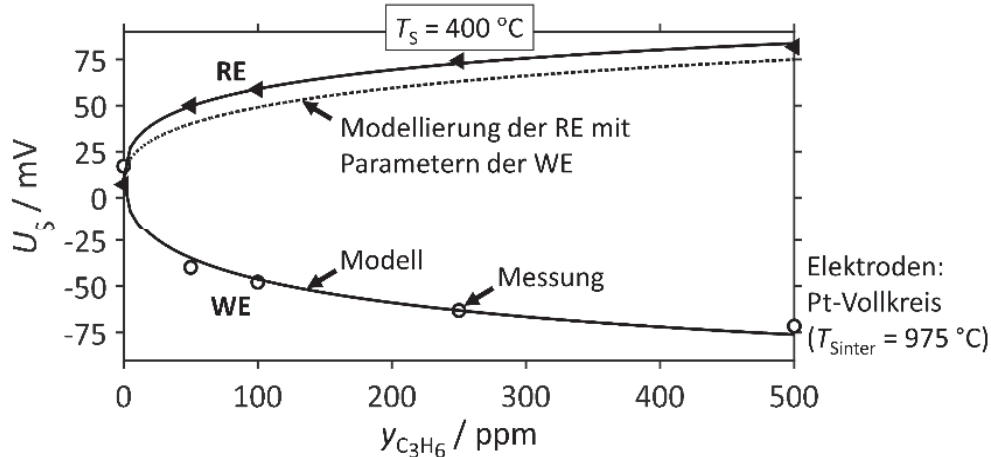


Abbildung 10.12: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Sensorsignalwerte bei Variation des Analyt-Stoffmengenanteils im Gemisch der WE und RE unter Verwendung von Pt-Vollkreis-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$) bei 400 °C Betriebstemperatur für verschiedene Analytanteile. Die Gegenelektrode ist jeweils dem Grundgas ausgesetzt. Die gestrichelte Kurve zeigt die Modellierung des Signals unter der Annahme, dass das Gemisch an der RE den Analyten enthält, jedoch die Parameter der WE zur Berechnung genutzt werden.

werden können. Allerdings sind die beiden Elektroden nicht zu 100 % bzgl. ihrer Morphologie identisch. Dies ist an leicht veränderten kinetischen Daten zu erkennen. In der Messung wird dies daran deutlich, dass sich ein signifikant von 0 mV unterscheidender Offset ergibt. Daher ist im Hinblick auf die Kinetik der Sauerstoff-Reaktion ein Unterschied an den beiden Elektroden erkenntlich. Auf das Gleichgewichtspotential E_{0,O_2} wird daher eine Potentialdifferenz ΔE_0 addiert, welche jedoch von Messung zu Messung nicht mehr verändert wird. Die unterschiedliche Elektrodenkinetik wird ebenfalls deutlich, wenn z.B. Propen dosiert wird. Die Kinetik an der RE ist dann nicht gleichzusetzen mit der Kinetik der WE. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 10.12 die Modellierung der RE mit zwei Varianten dargestellt. Einerseits sind die Parameter anhand der Beschreibung in Abschnitt 9.2.6 bestimmt (durchgezogene Kurve) und andererseits sind die Parameter mit denen der WE gleichgesetzt (gestrichelte Kurve). Auch wenn sich die Empfindlichkeit im untersuchten Konzentrationsbereich kaum ändert ist der absolute Signalwert signifikant verschieden. Dies bestätigt die Erklärungen zum gemessenen Offset bei beidseitiger Propen-Dosierung, die in Abschnitt 7.3.2 beschrieben wird. Für präzise Messungen sollte daher die RE ebenfalls im vollen Umfang mittels der Polarisationskurven charakterisiert werden.

10.5.3 Signal bei Messung gegen Analytgas

Es ist ebenso möglich, das Signal zu modellieren, wenn beide Elektroden dem Analyten ausgesetzt sind. Da die Bestimmung der nötigen Parameter analog für WE und RE durchgeführt werden, sollte dies mit präziser Übereinstimmung der Mess- und Modellwerte möglich sein. Im Diagramm in Abbildung 10.13 ist das modellierte Sensorsignal bei beidseitiger Propen-Dosierung für die bisher beschriebenen Pt-Elektroden zu sehen. Auch hier stimmen die Messdaten mit dem Modell überein.

Die Messdaten der bei $T_{\text{Sinter}} = 975 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterten Gitter-Elektrode könnten weitestgehend mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie angenähert werden. Hierbei wird, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, eine vereinfachte Butler-Volmer-Gleichung (3.17) zur Berechnung verwendet. Wird gerade durch den Stofftransport ein limitierender Faktor für das System erreicht, ist diese herkömmliche Theorie nicht mehr ausreichend. Das Messsignal kann dann z.B. für sehr kleine Analyt-Konzentrationen nicht mehr vollständig mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie gemäß Gleichung (3.29) angenähert werden. Mit dem beschriebenen Modell ist dies möglich, was im unteren Diagramm in Abbildung 10.13 gezeigt ist. Das Messsignal wird auch hier mit hervorragender Übereinstimmung mit dem vorgestellten FEM-Modell angenähert. Die Berechnung der herkömmlichen verwendeten Theorie gemäß Gleichung (3.29) ist jedoch nur für höhere Konzentrationen gültig. Fällt der Faktor der heterogenen Katalyse kaum ins

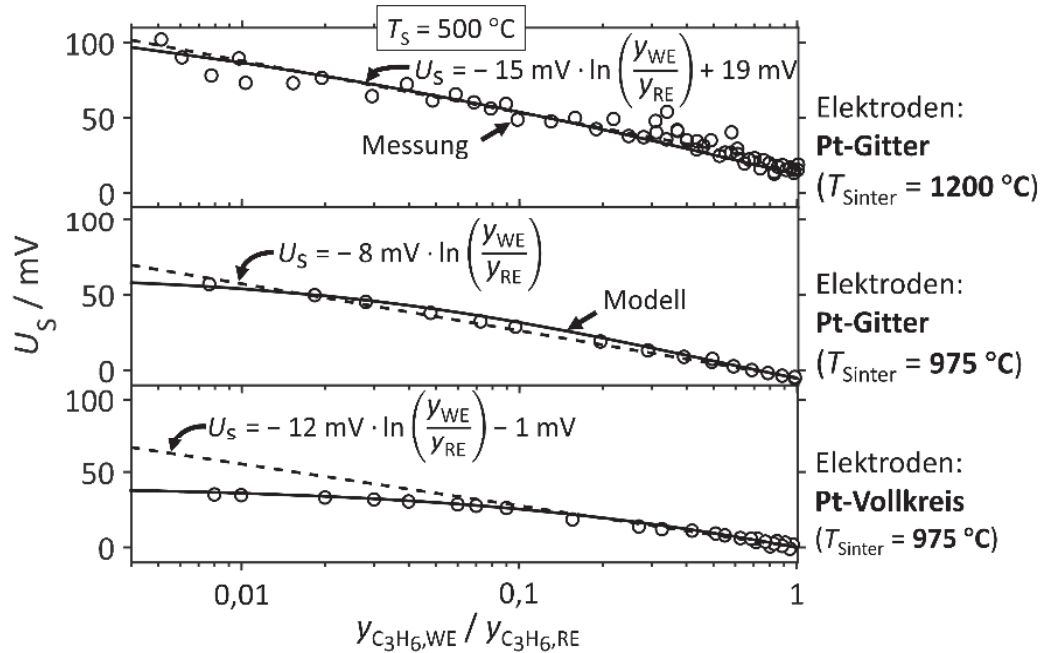


Abbildung 10.13: Simuliertes (durchgezogene Kurven) und gemessenes (Symbole) Sensorsignal unter Verwendung der verschiedenen Pt-Elektroden bei einer Betriebstemperatur von 500 °C. Die Gegenelektrode ist ebenfalls einem C₃H₆-haltigen Gemisch ausgesetzt. Bei den Vollkreis-Elektroden wird der Unterschied zur herkömmlichen vereinfachten Theorie (gestrichelte Linie) deutlich. Bei den bei 975 °C gesinterten Gitter-Elektroden könnte der Verlauf auch mit der vereinfachten Theorie nachgebildet werden. Bei den bei 1200 °C gesinterten Pt-Elektroden ist der Unterschied zwischen herkömmlicher Theorie und Modell kaum relevant.

Gewicht, sollte zwischen herkömmlicher Mischpotential-Theorie und FEM-Modell (vor allem im hier betrachteten Konzentrationsbereich) kaum ein Unterschied vorhanden sein. Gleiches gilt für die bei $T_{\text{Sinter}} = 1200 \text{ °C}$ gesinterte Pt-Gitter-Elektrode, wie im oberen Diagramm in Abbildung 10.13 zu sehen ist.

10.6 Fazit zum FEM-Modell

Anhand der Betrachtungen bzgl. des Sensorverhaltens in praktischen Versuchen können Rückschlüsse auf die hinter der Signalbildung stehenden Mechanismen gezogen werden. Die entsprechenden Theorien zur Potentialbildung, die heterogene Katalyse sowie Leitmechanismen sind im FEM-Modell hinterlegt worden. Die Übereinstimmung mit den Messdaten ist gegeben. Somit sind die theoretisch angenommenen Prozesse, die zur Mischpotential-Bildung beitragen, validiert.

Das Modell zeigt hierbei nicht, dass die herkömmlich in der Literatur verwendete Mischpotential-Theorie falsch ist, sondern lediglich bei welcher Elektrodenkonfiguration und welchem Betriebspunkt die vereinfachte Theorie ihre Grenzen hat. Als Beispiel dient der Vergleich der drei verschiedenen Pt-Elektroden in Abbildung 10.13. Anhand der verschiedenen Konfigurationen wird klar, dass die vereinfachte Theorie durchaus mit dem

FEM-Modell übereinstimmt, solange ein gewisser minimaler Konzentrationswert nicht unterschritten ist. Offensichtlich ist dieser Wert jedoch nicht von System zu System identisch. Gerade die angenommene heterogene Katalyse kann das Signal beeinflussen und kann laut dem Modell in Abhängigkeit der Morphologie nicht vernachlässigt werden.

Die analytische Lösung der Butler-Volmer-Gleichung zur Annäherung der Messwerte ist zwar möglich, aber bei weitem nicht ausreichend um die Einflüsse des Ohm'schen Widerstands, der Temperatur, der Anbindung der Elektrode an den Elektrolyten sowie vor allem der heterogenen Katalyse an der Elektrode einzubeziehen. Werden diese Faktoren jedoch berücksichtigt, ist es möglich, eine präzise Modellierung des Sensorprinzips der Mischpotentiale vorzunehmen. Nun können auch weitere, nicht direkt messbare Prozesse durch geeignete Modellvorstellungen identifiziert werden. Ebenso sind Vorhersagen über das System möglich durch die man sich aufwendige Messreihen sparen könnte. Einige Beispiele der nun durch das Modell zu Verfügung stehenden Möglichkeiten sind in Kapitel 11 beschrieben.

11 Erweiterte Modellierung der Vorgänge an Mischpotential-Elektroden

Die angenommenen Prozesse, die zur Mischpotential-Bildung führen, können mit dem FE-Modell validiert werden. Nun ist es möglich, detaillierte Betrachtungen vorzunehmen, um zum Beispiel das Verhalten von Analyt-Gemischen zu modellieren. Speziell bei NO/NO₂-Dosierung verändert sich die Analyt-Konzentration gemäß dem thermodynamischen Gleichgewicht. Hierbei ist die Frage, ob der Stromfluss der NO-Oxidation bzw. NO₂-Reduktion mit einer einzigen Gleichung beschrieben werden kann. Im Gemisch mehrerer Analyten besteht die Möglichkeit konkurrierender Adsorptionsprozesse, welche mit dem Modell verifiziert werden können. Außerdem ist es interessant, wie geometrische Veränderungen des Systems das Sensorsignal beeinflussen. Diese Betrachtungen sollen im folgenden Kapitel mit dem vorgestellten Modell gezeigt werden.

11.1 Modellierung bei Exposition zu NO und NO₂

Bei der Dosierung von NO_x stellt sich die Frage, ob sich analog zur heterogenen Katalyse ein Gleichgewicht an der Pt-Elektrode einstellt. So könnte bei einem Gemisch aus NO und NO₂ das tatsächliche Verhältnis der Stickoxide zueinander an der Elektrode verschoben werden. Die tatsächlich detektierte Konzentration der beiden Gaskomponenten würde sich somit von der dosierten Konzentration unterscheiden. Für die Implementierung des Ladungsträgerausbaus der NO_x-Reaktion an der TPB gibt es zwei Möglichkeiten. Einerseits könnte man das Gleichgewicht vernachlässigen und den Ladungsträgerausbau für NO und NO₂ getrennt betrachten. Dann wird NO mit dem anodischen Anteil der Butler-Volmer-Gleichung (3.10) und NO₂ mit dem kathodischen Anteil beschrieben. Betrachtet man andererseits das Gleichgewicht aus beiden Stickoxiden, sollte es möglich sein, den Ladungsträgerausbau von NO_x mit einer einzigen Gleichung darzustellen. Beide Möglichkeiten sollen hier verglichen werden, um die Frage zu klären, ob die NO_x-Konversion an der Elektrode zur Beschreibung des Sensorverhaltens berücksichtigt werden muss.

11.1.1 Betrachtung mit herkömmlicher Mischpotential-Theorie

Würde das Gleichgewicht der Stickoxide zunächst nicht berücksichtigt, könnte der Ladungsaustausch an der TPB mit den folgenden Reaktionen dargestellt werden:



Für den Ladungsträgeraustausch wird dann analog zur Mischpotential-Theorie, wie sie in Kapitel 3.2 beschrieben wird, die Butler-Volmer-Gleichung (3.10) für die Oxidation von NO auf den anodischen Anteil gemäß Gleichung (8.3) reduziert. Analog dazu wird NO₂, da es in diesem Fall reduziert wird, mit der kathodischen Stromdichte gemäß Gleichung (8.4) beschrieben. Werden die Parameter anhand von Polarisationskurven bei alleiniger Dosierung von NO oder NO₂ bestimmt und dem bisherigen Datensatz hinzugefügt, können mit dem Modell auch die Stromwerte bei unterschiedlicher NO- bzw. NO₂-Konzentration berechnet werden. In Abbildung 11.1 sind die modellierten und gemessenen Stromwerte über dem Elektrodenpotential aufgetragen. Die RE ist stets dem Grundgas ausgesetzt. Bei jeweils alleiniger Dosierung von NO oder NO₂ lassen sich die Polarisationskurven mit einer vereinfachten Butler-Volmer-Gleichung nachbilden.

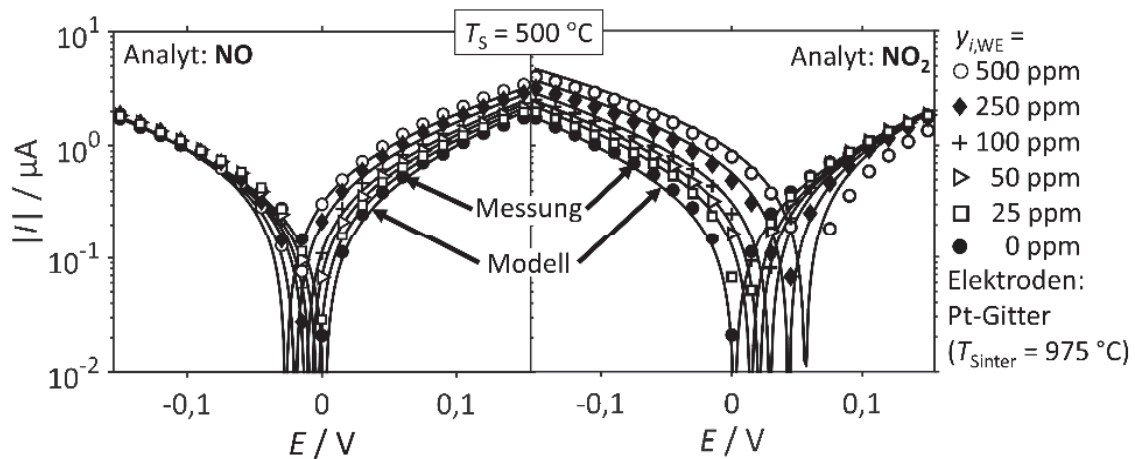


Abbildung 11.1: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Polarisationskurven bei Variation des NO- bzw. NO₂-Stoffmengenanteils im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975 \text{ °C}$) bei 500 °C Betriebstemperatur ohne Berücksichtigung der NO_x-Konversion an der Elektrode. Es wird jeweils entweder nur NO oder nur NO₂ dosiert, während die Gegenelektrode dem Grundgas ausgesetzt ist. Für den Exponenten Z_i kann unabhängig vom Analyten jeweils der Durchtrittskoeffizient $\alpha_{i,A}$ angenommen werden.

11.1.2 Betrachtung unter Berücksichtigung des Gleichgewichts

Wird das Gleichgewicht berücksichtigt, kann der Ladungsträgeraustausch gemäß der Reaktionsgleichung (11.3) beschrieben werden. Die Rückreaktion wird folglich stets berücksichtigt.



Die Stromdichte dieser Reaktion, unter Einbeziehen beider Analytanteile, wird dann mit der vollständigen Butler-Volmer-Gleichung gemäß Gleichung (11.4) berechnet. Die Austauschstromdichte j_{0,NO_x} wird in Abhängigkeit des NO-Anteils y_{NO} sowie des NO_2 -Anteil y_{NO_2} gemäß (11.5) bestimmt.

$$j_{\text{NO}_x} = j_{0,\text{NO}_x} \cdot \left[\exp \left(\alpha_{\text{NO}_x,\text{A}} \cdot F \cdot \frac{E - E_{0,\text{NO}_x}}{R \cdot T} \right) - \exp \left(-\alpha_{\text{NO}_x,\text{C}} \cdot F \cdot \frac{E - E_{0,\text{NO}_x}}{R \cdot T} \right) \right] \quad (11.4)$$

$$j_{0,\text{NO}_x} = F \cdot k_{\text{NO}_x} \cdot (y_{\text{NO}})^{z_{\text{NO}}} \cdot (y_{\text{NO}_2})^{z_{\text{NO}_2}} \quad (11.5)$$

Die Anzahl übertragener Ladungsträger n_{NO_x} wird hierbei mit 1 gleichgesetzt. Die elektrochemischen Parameter anhand der Erklärungen in Kapitel 9.2.6 zu bestimmen, ist in diesem Fall nicht trivial. Das Gleichgewichtspotential kann hier nicht direkt anhand der Messungen abgelesen werden. Zur Abschätzung wird das Null-Potential E_{0,NO_x} zunächst wie folgt berechnet [194]:

$$E_{0,\text{NO}_x} = E_{\text{NO}_x}^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{y_{\text{NO}_2}}{y_{\text{NO}}} \right) \quad (11.6)$$

Dabei muss trotz allem das Standard-Potential $E_{\text{NO}_x}^0$ bestimmt werden. Es wird ebenso wie die Durchtrittskoeffizienten $\alpha_{\text{NO}_x,\text{A}}$ und $\alpha_{\text{NO}_x,\text{C}}$ anhand der Modellierung abgeschätzt. Die Lösung zur Quantifizierung der drei Unbekannten wird analytisch anhand zweier Messkurven gefunden. Hierfür wird zunächst, analog zur Bestimmung der elektrochemischen Parameter auf Seite 94, die Austauschstromdichte der Polarisationskurven bei Dosierung von 250 ppm NO und von 250 ppm NO_2 bestimmt. Mit der Simulation wird dann eine Parameter-Variation über das Standard-Potential $E_{\text{NO}_x}^0$ und den Durchtrittskoeffizienten $\alpha_{\text{NO}_x,\text{A}}$ und $\alpha_{\text{NO}_x,\text{C}}$ vorgenommen. Anhand der besten Übereinstimmung¹⁵ mit den beiden Messkurven werden die Parameter dann festgelegt.

¹⁵ Die beste Übereinstimmung wird anhand der geringsten Abweichung von Modellkurve und Messwerten bestimmt. Da die Parameter $E_{\text{NO}_x}^0$ und α_{NO_x} zunächst völlig unbekannt sind, wird mittels Matlab ein Algorithmus erstellt, der mit dem COMSOL Multiphysics® Modul „LiveLink™ for MATLAB®“ die große Menge an Simulationsdaten mit den ausgewerteten Messdaten vergleicht. Die zugrunde liegende Methode ist die Suche nach dem minimalen Fehlerquadrat [195]. Diskretisiert wird entsprechend der in der Messung untersuchten Elektrodenpotentiale.

Die jeweils in die Gleichungen eingesetzte Analyt-Konzentration war nicht gleich der dosierten, wie es in den vorangegangenen Beschreibungen ohne Berücksichtigung des Gleichgewichts der Fall war. Der Einfluss der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion (11.7) an der porösen Elektrode kann hierbei nicht über Messungen abgeschätzt werden.



Das Verhalten der NO_x -Konversion an Pt ist allerdings bekannt aus Katalysator-Anwendungen [196]. Dort wird festgestellt, dass das Verhalten der Umwandlung von NO zu NO_2 und umgekehrt sich nicht vollständig über das thermodynamische Gleichgewicht beschreiben lässt. Ebenso kann die Umwandlung kinetisch kontrolliert sein. Ein Modell, das sowohl den kinetischen, als auch den thermodynamischen Einfluss berücksichtigt, wurde von Bathia et al. [197] erstellt. Dieses wird auch hier zur Berechnung der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion an der Pt-Elektrode verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeit v_{NO_x} wird daher mittels Gleichung (11.8) berechnet.

$$v_{\text{NO}_x} = k_{f2} \cdot k_{f6} \cdot \frac{K_1 \cdot K_3 \cdot y_{\text{NO}} \cdot y_{\text{O}_2}}{K_4 \cdot y_{\text{NO}_2}} \cdot \left[1 - \left(\frac{K_4 \cdot y_{\text{NO}_2}}{K_1 \cdot K_3 \cdot \sqrt{K_2 \cdot K_5 \cdot y_{\text{O}_2} \cdot y_{\text{NO}}}} \right)^2 \right] \quad (11.8)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit R_i der an der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion beteiligten Komponenten wird wieder analog zu Gleichung (10.9) (siehe S. 99) anhand der stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i,w}$ berechnet. Die Gleichgewichtskonstanten K_1 bis K_5 werden aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion (k_f / k_b) bestimmt. Beide werden anhand der Arrhenius-Gleichung (3.13) (siehe S. 12) berechnet. Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten stehen für die Teilreaktionen, die laut [197] an der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion (11.7) beteiligt sind. In Anhang G ist eine Auflistung der dabei angenommenen einzelnen Reaktionsschritte tabelliert. Die Geschwindigkeitskonstante k_{f6} stellt eine Anpassung bezüglich der Adsorptionskinetik dar. Auch wenn die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion von NO_x berücksichtigt wird, muss beachtet werden, dass der Umsatz aufgrund des kleinen Reaktionsvolumens der Elektrode vergleichsweise gering ist. In Abbildung 11.2 ist daher das Verhältnis der dosierten NO-Konzentration $c_{\text{NO},b}$ bzgl. des NO-Anteils $c_{\text{NO},s}$ an der TPB über der Sensortemperatur für verschiedene Schichtdicken der Gitter-Elektrode aufgetragen. Der Wert ist immer kleiner 1, da ein Teil des NO zu NO_2 umgesetzt wird. Je geringer jedoch das Reaktionsvolumen bzw. die Elektrodendicke ist, desto weniger NO wird umgesetzt.

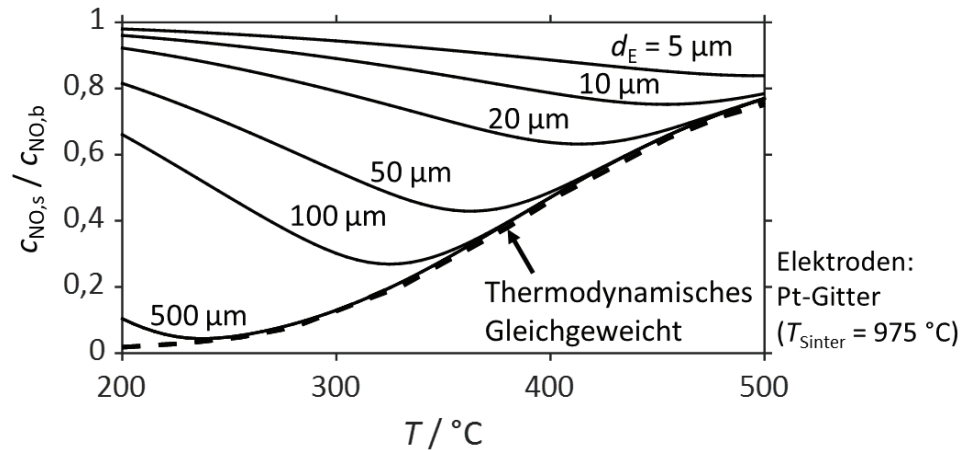


Abbildung 11.2: Verhältnis der NO-Konzentration an der TPB $c_{\text{NO},s}$ und dosierten NO-Konzentration $c_{\text{NO},b}$ über der Temperatur für verschiedene Elektroden-Schichtdicken d_E . NO wird in Abhängigkeit der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion (11.7) zu NO_2 umgesetzt. Die zusätzlich eingezeichnete Kurve stellt die thermodynamische Gleichgewichtskurve dar.

Um das Modell optimal auf die Messwerte einzustellen, wird die Schichtdicke der jeweils verwendeten Elektrode mittels eines 3D-Laser-Scanning-Mikroskops LSM 800 der Carl Zeiss AG bestimmt. Nähere Beschreibungen zu den Messungen der Schichtdicke sind in Anhang C zu finden. Zuletzt können nun auch die Konzentrations-Exponenten Z_i zur rechnerischen Bestimmung der Austauschstromdichte gemäß Gleichung (11.5) abgeschätzt werden. Wieder wird mit einer Parameter-Variation die bestmögliche Übereinstimmung¹⁶ der Messdaten und des Modells gefunden.

Die Messdaten und die Modellierung bei NO- bzw. NO_2 -Dosierung ist in Abbildung 11.3 dargestellt. Die Übereinstimmung mit den Messdaten bei alleiniger Dosierung von NO bzw. NO_2 ist gegeben. Dies war jedoch schon unter Vernachlässigung der NO_x -Konversion und Berechnung mit der vereinfachten Butler-Volmer-Gleichung nach der herkömmlichen Mischpotential-Theorie der Fall. Interessant ist, dass es hierbei möglich ist, die Messungen mit der Annäherung über eine Butler-Volmer-Gleichung hinreichend genau nachzubilden. Dies ist nicht unbedingt trivial, da in die Berechnung der Austauschstromdichte gemäß Gleichung (11.5) stets der Anteil beider Stickstoffoxide eingeht. Da der jeweilige Konkurrent bei alleiniger Dosierung einer der Stickstoffoxide aufgrund der zusätzlich berücksichtigten heterogen katalysierten Gasphasenreaktion (11.7) dann berücksichtigt werden muss, ist die Übereinstimmung mit den Messwerten bei einem festgelegten Datensatz beachtlich.

¹⁶ Die Methodik wird hier analog zum Verfahren des kleinsten Fehlerquadrats aus Fußnote 15 angewandt. Es wird für jede Parameter-Kombination Z_{NO} und Z_{NO_2} die Übereinstimmung mit den Messdaten sämtlicher dosierter NO- bzw. NO_2 -Konzentrationen in einem Algorithmus ausgewertet.

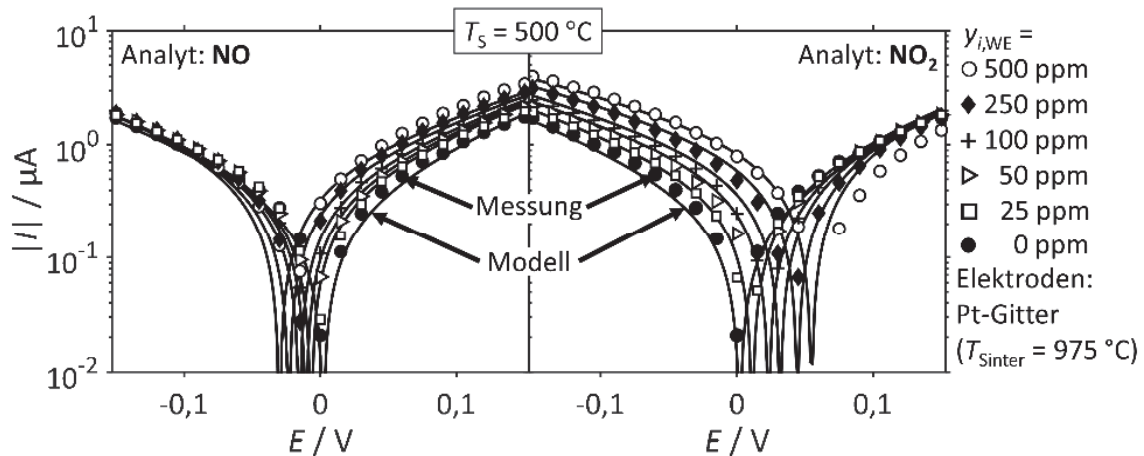


Abbildung 11.3: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Polarisationskurven bei Variation des NO- bzw. NO₂-Stoffmengenanteils im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{sinter}} = 975\text{ °C}$) bei 500 °C Betriebstemperatur mit Berücksichtigung der NO_x-Konversion an der Elektrode. Es wird jeweils entweder nur NO oder nur NO₂ dosiert, während die Gegenelektrode dem Grundgas ausgesetzt ist. Die Reaktion auf NO oder NO₂ wird gegenüber der Beschreibungen im vorherigen Abschnitt 11.1.1 mit nur einer (anstatt einer getrennten anodischen und kathodischen) Reaktionsgleichung berechnet.

11.1.3 Vergleich mit und ohne Berücksichtigung des thermodynamischen Gleichgewichts

Nun sollen die beiden Methoden zur Beschreibung der Potentialbildung bei NO_x-haltigen Gemischen anhand der Messung der Leerlaufspannung direkt verglichen werden. Wie zuvor beschrieben, soll darauf hingewiesen werden, dass der Datensatz hierbei ohne neue Anpassungen erhalten bleibt. In Abbildung 11.4 ist das gemessene Mischpotential an der Elektrode über dem Analyt-Stoffmengenanteil bei 500 °C und 400 °C Betriebstemperatur aufgetragen. Es wird jeweils entweder nur NO oder nur NO₂ in das Gemisch an der WE dosiert. Die RE war stets dem Grundgas ausgesetzt. Die berechneten Kurven zeigen, dass unabhängig davon, ob das NO/NO₂-Gleichgewicht berücksichtigt oder vernachlässigt wird, eine Übereinstimmung mit den Messdaten erzielt werden kann. Da die Modellparameter anhand der Messungen bei alleiniger NO- oder NO₂-Dosierung bestimmt werden, ist die Übereinstimmung der Messdaten mit den Modellkurven nicht verwunderlich. Daher wird das Verhalten im nächsten Schritt bei gleichzeitiger Dosierung von NO und NO₂ untersucht, wobei der Gesamtanteil an Stickstoffoxiden konstant 500 ppm beträgt. In Abbildung 11.5 sind die dazugehörigen Ergebnisse dargestellt, wobei jeweils das gemessene Sensorsignal über dem Verhältnis von NO₂ zu Gesamt-NO_x aufgetragen ist. Es ist vor allem bei den höheren Signalwerten bei einer Betriebstemperatur von 400 °C deutlich zu erkennen, dass nur unter Berücksichtigung des NO/NO₂-Gleichgewichts eine ausreichende Übereinstimmung mit den Messdaten möglich ist.

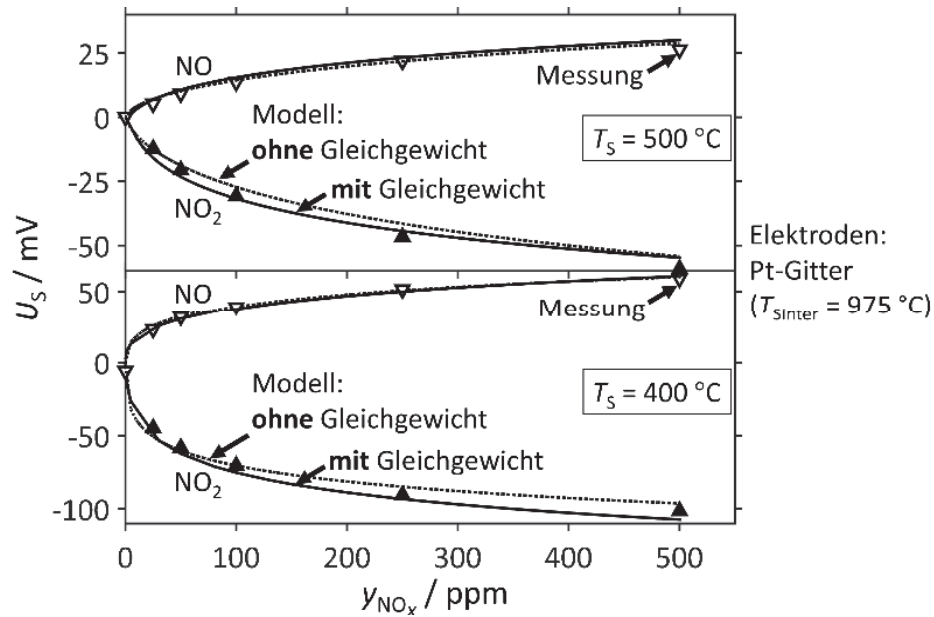


Abbildung 11.4: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Sensorsignalwerte bei Variation des Analyt-Stoffmengenanteils im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{sinter} = 975\text{ °C}$) bei 400 °C und 500 °C Betriebstemperatur für jeweils alleinige Dosierung von NO oder NO₂. Bei der gestrichelten Kurve wird das NO/NO₂-Gleichgewicht vernachlässigt, während es bei der durchgezogenen Kurve berücksichtigt ist. Die Gegenelektrode ist jeweils dem Grundgas ausgesetzt.

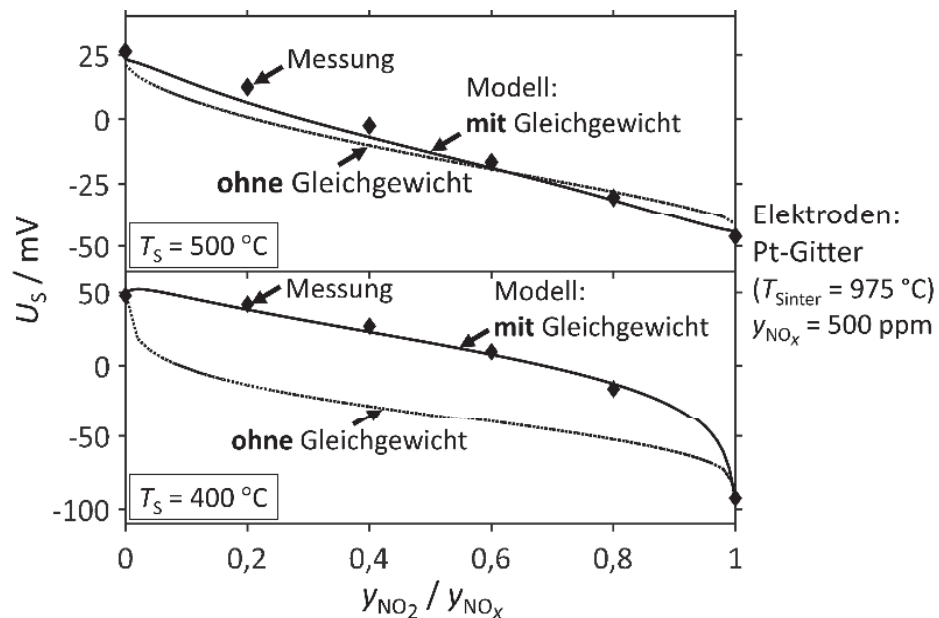


Abbildung 11.5: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Sensorsignalwerte bei Variation des NO₂/NO_x-Verhältnisses im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{sinter} = 975\text{ °C}$) bei 400 °C und 500 °C Betriebstemperatur bei einem Gesamt-NO_x-Stoffmengenanteil von 500 ppm . Bei der gestrichelten Kurve wird das NO/NO₂-Gleichgewicht vernachlässigt, während es bei der durchgezogenen Kurve berücksichtigt ist. Die Gegenelektrode ist jeweils dem Grundgas ausgesetzt.

Während bei dem Verhältnis $y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x}$ von 0 und 1 sowohl ohne als auch mit Gleichgewicht die Modellkurven die Messung widerspiegeln, ist bei Dosierung eines NO/NO₂-Gemisches jeweils ein signifikanter Unterschied der beiden Ansätze zu erkennen. Die Übereinstimmung der Daten unter Berücksichtigung der NO_x-Konversion ist doch beachtlich, vor allem in Anbetracht der Tatsache, dass die Modellparameter anhand weniger Polarisationskurven bestimmt wurden. Weiterhin wird das Verhältnis $y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x}$ durch die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion (11.7) an der TPB stets verändert.

Ebenso ist das Verhalten an der Vollkreis-Elektrode bei NO_x-Dosierung mit dem Modell abbildbar. Analog zu dem Vorgehen, welches in Kapitel 10.4 beschrieben wird und die Übertragung der kinetischen Daten der Propen-Reaktion von der Gitter- auf die Vollkreis-Elektrode behandelt, wird auch hier die Reaktionskinetik des NO/NO₂-Gleichgewichts von der Gitter-Elektrode für die Modellierung der Vollkreis-Elektrode verwendet. Die Empfindlichkeit der Vollkreis-Elektrode gegenüber dem Verhältnis $y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x}$ ist verglichen mit der Gitter-Elektrode geringer. Die NO_x-Konversion ist an dem größeren Reaktionsvolumen der Vollkreis-Geometrie stärker ausgeprägt und somit ist der Signalunterschied von $y_{\text{NO}_2} / y_{\text{NO}_x} = 0$ bis 1 geringer. Schließlich stellt sich unabhängig von der Dosierung schon ein Verhältnis der Stickstoffoxide ein, das näher am Gleichgewicht liegt. Der Unterschied zwischen dem Modell ohne und mit Berücksichtigung des Gleichgewichts ist hier ebenfalls signifikant, wie in der Abbildung 11.6 zu sehen ist.

Die Werte der Austauschstromdichte unter Vernachlässigung der NO_x-Konversion werden nicht von der Gitter-Elektrode abgeleitet, sondern erneut wie in den Erläuterungen in Abschnitt 11.1.1 (siehe S. 118) anhand der Polarisationskurven bestimmt. Die Werte des Durchtrittskoeffizienten und des Gleichgewichtspotentials sind verglichen mit der Gitter-Elektrode identisch. Hingegen ist die Austauschstromdichte $j_{0,\text{NO}}$ und j_{0,NO_2} deutlich geringer bei Verwendung des Vollkreises. Analog zur Propen-Reaktion, wie in Kapitel 9.2.5 auf S. 93 gezeigt wird, ist auch hier die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion verantwortlich für die geringeren Stromwerte.

Aus diesen Ergebnissen können einige zentrale Erkenntnisse gewonnen werden. Zunächst wird klar, dass zur vollständigen Beschreibung des Sensorverhaltens von Untersuchungen im NO_x-haltigen Gasmisch das NO/NO₂-Gleichgewicht kaum vernachlässigt werden kann. Weiterhin können mit dem Modell die Mechanismen unter Anwesenheit mehrerer Analyten beschrieben werden. Aus der Übereinstimmung der Modellkurven und Messdaten im NO/NO₂-Gemisch wird zusätzlich deutlich, dass die Mechanismen gerade dann genau beschrieben werden können, wenn sämtliche Einflussfaktoren, wie z.B. die heterogen katalysierte NO/NO₂-Gasphasenreaktion (11.7),

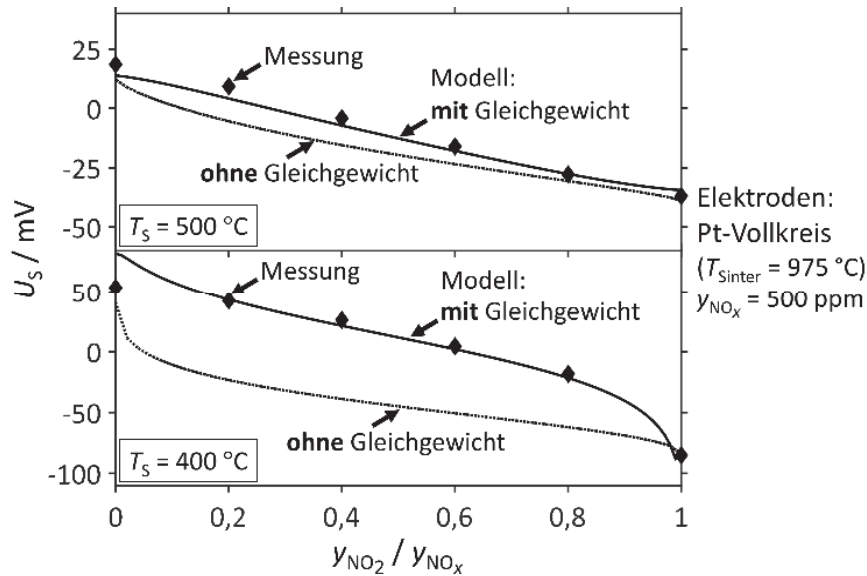


Abbildung 11.6: Vergleich der modellierten (Kurven) und gemessenen (Symbole) Sensorsignalwerte bei Variation des NO_2/NO_x -Verhältnisses im Gemisch der WE unter Verwendung von Pt-Vollkreis-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975^\circ\text{C}$) bei 400°C und 500°C Betriebstemperatur bei einem Gesamt- NO_x -Stoffmengenanteil von 500 ppm. Bei der gestrichelten Kurve wird das NO/NO_2 -Gleichgewicht vernachlässigt, während es bei der durchgezogenen Kurve berücksichtigt ist. Die Gegenelektrode ist jeweils dem Grundgas ausgesetzt. Die Reaktionskinetik wird von der Gitter-Elektrode übernommen.

berücksichtigt werden. Die Konsistenz der angenommenen Modellvorstellung wird quasi nebenbei bestätigt.

11.2 Modell zur Charakterisierung des Verhaltens in Analyt-Gemischen

In Kapitel 8 wird gezeigt, dass die Potentialbildung im Gemisch mit zwei Analyten oftmals von komplexer Natur ist. Zum Beispiel sprechen bei der Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden im Gemisch NO_2 und C_3H_6 (siehe Abbildung 8.6) Hinweise dafür, dass die beiden Analyten um Plätze an der TPB konkurrieren. Mit dem FE-Modell könnte diese Vermutung bestätigt werden, während darüber hinaus der Adsorptionsmechanismus näher charakterisiert werden kann.

11.2.1 Modellierung im Gemisch $\text{NO}_2/\text{C}_3\text{H}_6$

Die durch den Ladungsträgeraustausch induzierte Stromdichte wird mit dem bereits vorhandenen Datensatz berechnet, wobei für NO_2 die (allgemein für NO_x gültige) Gleichung (11.4) mit der Austauschstromdichte j_{0,NO_x} (11.5) und für O_2 und C_3H_6 die Gleichung (3.10) mit den Austauschstromdichten j_{0,O_2} und $j_{0,\text{C}_3\text{H}_6}$ gemäß (10.10) verwendet wird. Heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen werden ebenfalls analog zu den bisherigen Beschreibungen implementiert.

Ein zentraler Aspekt der Messung im Gemisch von NO_2 und C_3H_6 war, dass die Empfindlichkeit auf Propen vermeintlich steigt, wenn ein konstanter Anteil an Stickstoffdioxid zusätzlich dosiert wird. In Abschnitt 8.5.4 wird dies zunächst damit begründet, dass vor allem die konkurrierenden Reaktionen zwischen NO_2 und C_3H_6 die Potentialbildung bestimmen, während die O_2 -Reaktion eine untergeordnete Rolle spielt. Hierfür soll zunächst verglichen werden, welches Verhalten mit dem Modell berechnet wird, wenn die O_2 -Reaktion vernachlässigt bzw. die Stromdichte aller drei Reaktionen gleichzeitig induziert wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 11.7 dargestellt.

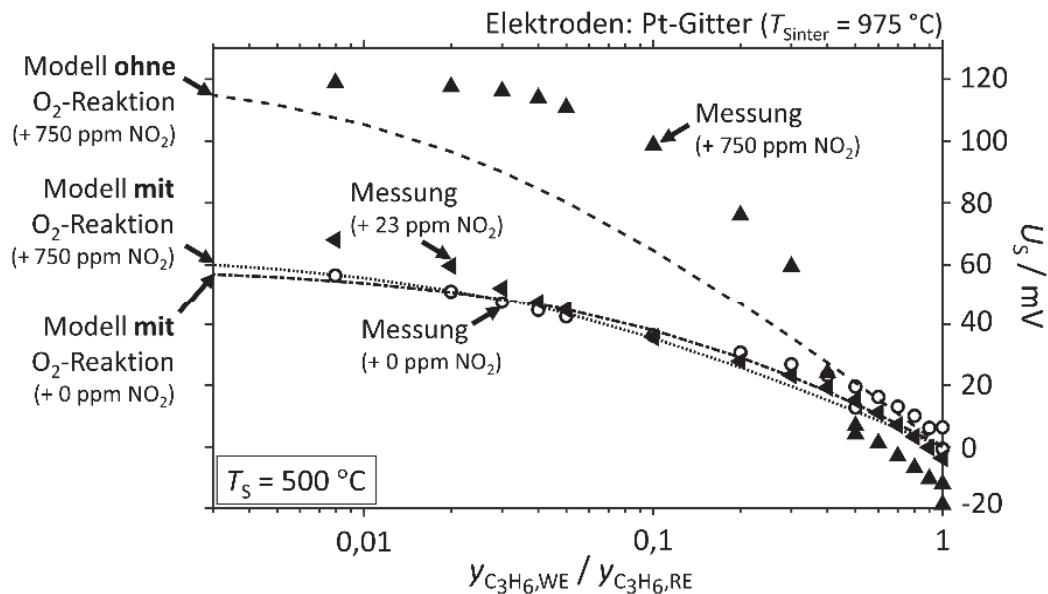


Abbildung 11.7: Vergleich der Messung (Symbole) und des Modells (Kurven) mit C_3H_6 und NO_2 als Analyten unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden ($T_{\text{Sinter}} = 975^\circ\text{C}$) mit und ohne Berücksichtigung der Sauerstoff-Reaktion (3.14).

Zunächst sollte nicht unerwähnt bleiben, dass in der gezeigten Messung ein anderer Sensor mit Pt-Gitter-Elektrode als bisher verwendet wird. Hierbei wird die Kinetik nicht explizit anhand der Messdaten von diesem Sensor bestimmt. Zur Modellierung wird der bestehende Datensatz verwendet. Die Übereinstimmung von Modellkurven mit den Messdaten bei alleiniger Dosierung von Propen in Abbildung 11.7 sowie später NO_2 in Abbildung 11.8 ist dennoch gegeben. Die Reproduzierbarkeit des Systems wird damit erneut unter Beweis gestellt. Die Kurven mit zusätzlicher NO_2 -Dosierung bei vernachlässigter Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion, sowie bei deren Berücksichtigung unterscheiden sich deutlich. Wird die O_2 -Reaktion berücksichtigt, ergibt sich kaum ein Unterschied bei der Modellierung der Kurve für die alleinige Propen-Dosierung (ohne zusätzliches NO_2) sowie im Gemisch mit C_3H_6 und zusätzlich 750 ppm NO_2 . Die Empfindlichkeit ändert sich nicht, da die Stromwerte nur aufgrund der variierten Propen-Konzentration eine Änderung erfahren. Die Kurven für die Propen-Variation ohne und mit

zusätzlicher NO₂-Dosierung in Abbildung 11.7 sind nicht deckungsgleich, da trotz allem ein Einfluss des NO₂ vorhanden ist. Erst wenn die Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion ausgeschlossen wird, erhöht sich die Empfindlichkeit auf Propen-Variation signifikant, was zu den Erklärungen in Abschnitt 8.5.4 auf S. 75 passt. Trotz allem ist die Übereinstimmung mit den Messdaten weder qualitativ noch quantitativ gegeben.

Im nächsten Schritt sollen daher die Adsorptionseigenschaften berücksichtigt werden. Es ist eine Vielzahl an Modellvorstellungen postuliert worden, um die Adsorption an heterogenen Oberflächen zu beschreiben [198]. Hier sollen zwei der Modellvorstellungen auf ihre Tauglichkeit untersucht werden. Die Adsorption wird einerseits mit der Langmuir-Isotherme berechnet, wobei die Bedeckung einer homogenen Oberfläche mit einer einlagigen Molekülschicht möglich ist, bis eine vollständige Bedeckung der Elektrode erreicht wird [199]. Andererseits können mit der Annäherung nach Jovanović die Inhomogenität der Oberfläche und Molekül-Wechselwirkungen berücksichtigt werden [200]. Die Berechnung der besetzten Reaktionsplätze θ_i mit dem Langmuir-Modell ist bereits für die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion in Gleichung (10.8) gezeigt. Die besetzten Reaktionsplätze mit dem Modell nach Jovanović wird über die Konstante K_j mit Gleichung (11.9) berechnet.

$$\theta_i = 1 - \exp(K_j \cdot c_i) \quad (11.9)$$

Im Modell werden dann vereinfacht die besetzten Reaktionsplätze θ_i mit der Austauschstromdichte $j_{0,i}$ multipliziert und eine anhand der besetzten Reaktionsplätze korrigierte Austauschstromdichte $j_{0,i}^*$ implementiert. Je nach Analyt wird diese anhand der anderen um die Adsorptionsplätze konkurrierenden Analyten berechnet. In den Gleichungen (11.10), (11.11) und (11.12) ist dies am Beispiel für NO₂, C₃H₆ und O₂ beschrieben.

$$j_{0,\text{NO}_2}^* = \theta_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot j_{0,\text{NO}_2} \quad (11.10)$$

$$j_{0,\text{C}_3\text{H}_6}^* = \theta_{\text{NO}_2} \cdot j_{0,\text{C}_3\text{H}_6} \quad (11.11)$$

$$j_{0,\text{O}_2}^* = \theta_{\text{NO}_2} \cdot j_{0,\text{O}_2} \quad (11.12)$$

Anschaulich bedeuten diese Zusammenhänge, dass die Stromdichte der NO₂-Reaktion aufgrund der C₃H₆-Besetzung reduziert ist. Die Stromdichte der C₃H₆- und O₂-Reaktion werden hingegen durch die NO₂-Adsorption beeinflusst. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 11.8 zu sehen. Das Sensorsignal ist dort über dem Verhältnis der Analyt-Stoffmengenanteile der beiden Halbzellen aufgetragen, wobei die Variation von NO₂ ebenfalls im Diagramm eingetragen ist. Im Laufe der Messung konnte ein Signaldrift festgestellt werden. Dieser konnte nicht in Zusammenhang mit den dosierten Gasen gebracht werden. Das Sensorsignal wurde dabei kontinuierlich mit der Zeit

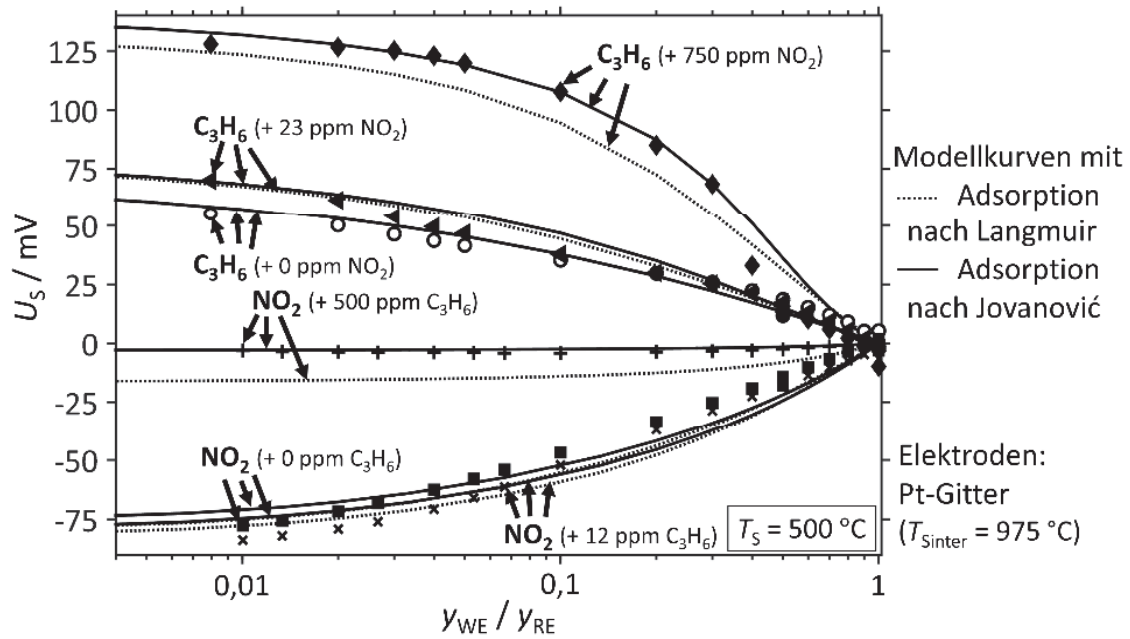


Abbildung 11.8: Vergleich der Messung (Symbole) und des Modells (Kurven) mit C_3H_6 und NO_2 als Analyten unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden. Die Modellierung wird mit zwei verschiedenen Adsorptionsmodellen durchgeführt, wobei eine Langmuir-Isotherme (gestrichelte Kurven) und eine Jovanović-Isotherme (durchgezogene Kurven) verwendet wird. Die Formatierung „Fett“ zeigt welcher Analyt-Stoffmengenanteil variiert wird, während in Klammern der jeweils konstant (in beiden Halbzellen) zusätzlich dosierte zweite Analyt steht. Die Pfeile zeigen jeweils von links nach rechts zunächst die Messung, dann die Jovanović-Adsorption und zuletzt die Langmuir-Adsorption.

kleiner. Daher werden alle Messkurven zur besseren Vergleichbarkeit daran angepasst, sodass stets $U_{\text{off}} = 0$ gilt, wenn in beiden Halbzellen die gleiche Atmosphäre vorliegt. Dieser Signaldrift ist ein zeitlicher Effekt und könnte aufgrund irreversibler Adsorptionseffekte erklärt werden. Auch dieser Mechanismus könnte in das Modell eingebaut werden, soll jedoch hier zunächst vernachlässigt werden. Für lange transiente Betrachtungen müsste die von der Zeit abhängige Inhibierung von Adsorptionsplätzen womöglich ein zentraler Aspekt der Modellierung werden.

Die gestrichelten Kurven sind jeweils mit dem Langmuir-Modell berechnet, während durchgezogene Kurven mit der Theorie nach Jovanović modelliert sind. Unabhängig von der Adsorptionstheorie stimmen die Messdaten bei Dosierung von nur einem Analyten mit den Modellkurven überein. Die Kurven für Langmuir und Jovanović sind jeweils identisch. Wird die Langmuir-Isotherme verwendet, ist der qualitative Verlauf der Messdaten bei Variation der C_3H_6 -Konzentration mit einem zusätzlichen zweiten Analyten genauer darstellbar, verglichen mit vernachlässigter Adsorptionskinetik. Mit der Theorie nach Jovanović ist nicht nur der qualitative Verlauf in genauerer Übereinstimmung mit den Messdaten, sondern auch die absoluten Werte liegen näher an den gemessenen

Stromwerten. Auch der „S-förmige“ Verlauf des Signals über dem Analytanteil wird dabei berechnet. Dieser weist eindeutig darauf hin, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit ebenfalls von der Konzentration abhängt. Auch die Sättigung des Signals bei kleineren Analytanteilen wird nachgebildet.

Ebenso verhält es sich bei der NO_2 -Variation. Hier steigt die Empfindlichkeit auf NO_2 tatsächlich auch (unterste Kurve in Abbildung 11.8) bei zusätzlicher Dosierung von 12 ppm C_3H_6 . Diese Steigerung ist auf den in Abschnitt 8.5.4 erklärten Mechanismus zurückzuführen, wobei die induzierte Stromdichte von O_2 vernachlässigt wird. Bei höherer zusätzlicher Propen-Dosierung von 500 ppm sinkt die Empfindlichkeit erheblich, was ebenso durch die Jovanović-Adsorption dargestellt wird und durch die Inhibierung der Adsorptionsplätze durch Propen erklärt wird. Dies wird mit der Langmuir-Isotherme zwar auch in ähnlichem Maße reproduziert, jedoch war es nicht möglich, das Verhalten für beide Analyten präziser darzustellen. Wird z.B. das Verhalten bei C_3H_6 -Variation präzise mit dem Langmuir-Modell abgebildet, ist keine Übereinstimmung bei NO_2 -Variation möglich und umgekehrt. Daher lässt sich zusammenfassen, dass die Jovanović-Adsorption die Messdaten mit der besten Übereinstimmung widerspiegelt.

11.2.2 Modellierung im Gemisch $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$

Analog zu den Betrachtungen im Gemisch $\text{NO}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ soll nun der Mechanismus im Gemisch $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$ untersucht werden. Hierfür wird die Berechnung jeweils im Gemisch mit 500 ppm CO und 500 ppm C_3H_6 zum einen ohne die Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion und zum anderen mit dem Sauerstoff als dritte induzierte Stromdichte durchgeführt. Die jeweilige Übereinstimmung mit den Messdaten ist in Abbildung 11.9 zu sehen.

Zunächst ist schnell zu erkennen, dass die Berechnung unter Berücksichtigung der Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion die Messdaten präzise nachbildet. Hierbei ist kein Adsorptionsmechanismus an der TPB hinterlegt, wodurch die in Abschnitt 8.4.1 postulierte Erklärung blockierter Adsorptionsplätze nicht unterstützt wird. Wird jedoch die Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion im Gemisch CO und C_3H_6 vernachlässigt, so wäre die Empfindlichkeit auf C_3H_6 -Variation stark vermindert, während die Empfindlichkeit auf CO -Variation sogar ein umgekehrtes Vorzeichen hätte. Für die zuvor beschriebene Mischung von NO_2 und C_3H_6 konnte mit der unterdrückten Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion eine genauere Übereinstimmung mit den Messdaten erzielt werden. Hier muss die Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion unbedingt mitberücksichtigt werden. Anhand der berechneten Polarisationskurven in Abbildung 11.10a) ist zu sehen, dass bei der Variation der CO -Konzentration eine umgekehrte Sensorsignaländerung ΔU zu erwarten ist. Hierbei ist die

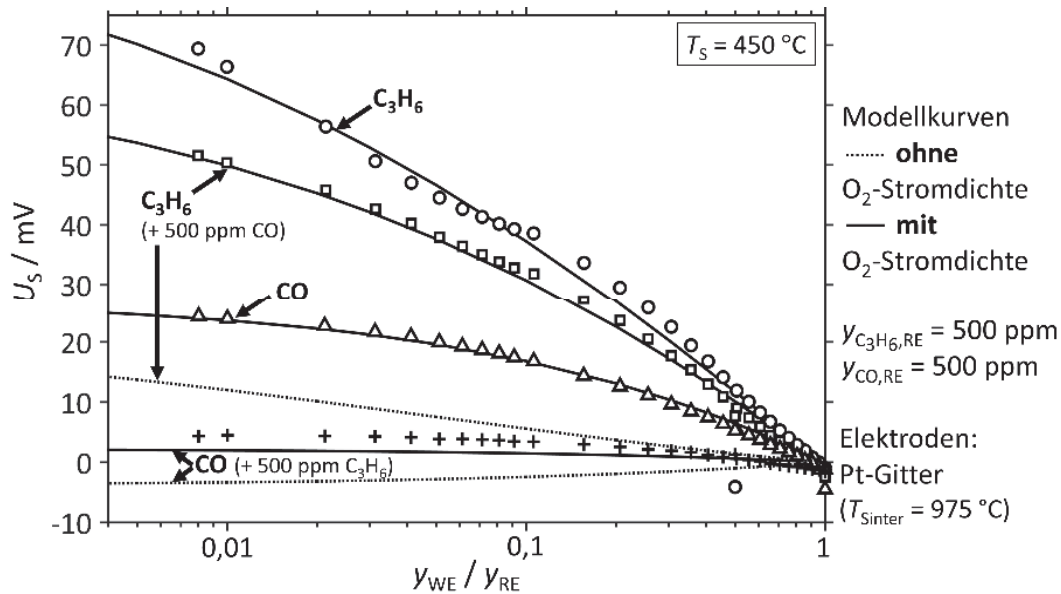


Abbildung 11.9: Vergleich der Messung (Symbole) und des Modells (Kurven) mit C_3H_6 und CO als Analyten unter Verwendung der Pt-Gitter-Elektrode mit (durchgezogene Kurven) und ohne (gestrichelte Kurven) Berücksichtigung der Sauerstoff-Reaktion (3.14). Es wird deutlich, dass die Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion nicht vernachlässigt werden darf.

Voraussetzung, dass das Gleichgewichtspotential $E_{0,CO}$ zwischen demjenigen der Propen- und Sauerstoff-Kurve liegt. Wird dann der Schnittpunkt mit der O_2 -Kurve betrachtet, ergibt sich eine Signaländerung ΔU_{CO+O_2} zu positiveren Werten. Wird die O_2 -Kurve hingegen

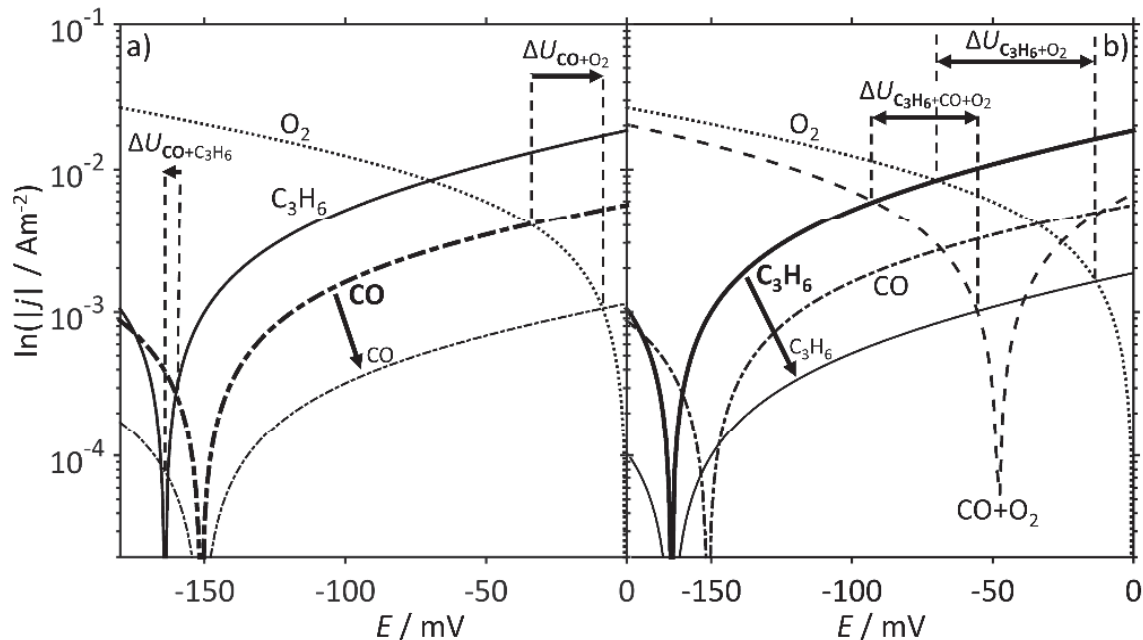


Abbildung 11.10: Berechnete Stromdichten für eine konkurrierende Propen-, Kohlenstoffmonoxid- und Sauerstoff-Reaktion über dem Elektrodenpotential. Die unterschiedlichen Dicken der Kurven der Propen- bzw. Kohlenstoffmonoxid-Reaktion stehen für zwei verschiedene Konzentrationen. Im Schema a) wird die Sensorsignaländerung mit und ohne Berücksichtigung der Stromdichte der Sauerstoff-Reaktion gezeigt. Im Schema b) wird gezeigt wie die Sensorsignaländerung unter Berücksichtigung aller Reaktionen zustande kommen könnte.

vernachlässigt, ist das Mischpotential am Schnittpunkt mit der C_3H_6 -Kurve zu finden. Die Signaländerung $\Delta U_{CO+C_3H_6}$ von großer zu kleiner CO-Konzentration ist dann negativ.

Eine optimale Beschreibung der real messbaren Sensorsignaländerung wird vermutlich anhand der Werte in Abbildung 11.10b) möglich sein. Zunächst wird ein gemischtes Potential durch die konkurrierende O_2 - und CO-Reaktion gebildet. Daher kann die kombinierte Stromkurve „CO+ O_2 “ angenommen werden. Das tatsächlich messbare Mischpotential ergibt sich am Schnittpunkt der Stromwerte der C_3H_6 -Reaktion mit der kombinierten Stromdichte „CO+ O_2 “. Die Sensorsignaländerung entspricht dann $\Delta U_{C_3H_6+CO+O_2}$. Es ist ebenfalls die Signaländerung $\Delta U_{C_3H_6+O_2}$, also ohne Berücksichtigung der CO-Reaktion eingezeichnet, wobei eine gesteigerte Signaländerung für die beiden Propen-Konzentrationen festzustellen ist. Schließlich wird deutlich, dass die zusätzliche Anwesenheit von CO den Gleichgewichtswert der Ströme verschiebt und somit auch das messbare Mischpotential.

Im Fall der kombinierten Dosierung von NO_2 und C_3H_6 war dies nicht der Fall, da die Stromkurve der NO_2 -Reaktion bei hohen positiven Gleichgewichtspotentialen liegt und somit auch die kombinierte Stromkurve aus NO_2 und O_2 weit rechts auf der Potentialachse zu finden ist. Die Signaländerung bei variiertem Propen-Konzentration ist demnach identisch mit und ohne zusätzliche NO_2 -Dosierung, da der Schnittpunkt der Stromdichten stets im linear ansteigenden Ast der Kurven zu finden ist. Wesentlich einflussreicher war bei Anwesenheit von NO_2 der Adsorptionsmechanismus, während dieser im Falle der Kombination CO und C_3H_6 vernachlässigt werden kann. Folgerichtig sollte die Stromkurve der O_2 -Reaktion prinzipiell stets berücksichtigt werden. Sie trägt in jedem Fall zum Ladungsträgeraustausch bei, kann jedoch unter Umständen eine untergeordnete Rolle spielen.

11.2.3 Ausblick: Modellierung im Gemisch mehrerer Analyten

Mit der verwendeten Messanlage war es lediglich möglich, zwei Analyten gleichzeitig zu dosieren. Werden die Adsorptionseigenschaften, wie hier für die Kombination aus NO_2 und C_3H_6 , für weitere Kombinationen bestimmt, kann mit dem Modell eine hinreichend genaue Vorhersage über die Signalbildung im Gemisch mit mehr als zwei Analyten getroffen werden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 11.11 dargestellt. Hier ist das berechnete Sensorsignal bei unterschiedlicher Gemisch-Zusammensetzung aufgetragen, wobei stets NO_2 dosiert wird. Mit dieser Berechnung könnte zum Beispiel die Querempfindlichkeit eines zuvor charakterisierten Elektrodenverhaltens im Gemisch gegenüber dem Stickstoffdioxid abgeschätzt werden, ohne das System in einer komplexen Messreihe im Detail zu bewerten. Mit der Simulation könnte dann das Verhalten im Gemisch in einem beliebigen Konzentrations- und Temperaturbereich sowie für beliebige Analyt-

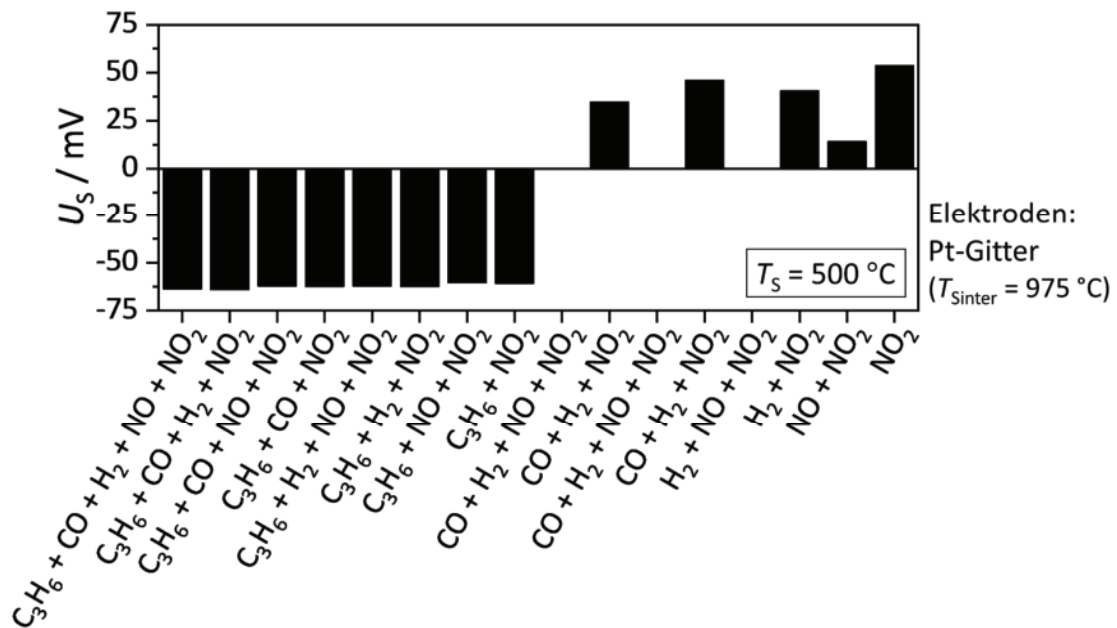


Abbildung 11.11: Berechnetes Sensorsignal bei gleichzeitiger Dosierung verschiedener Analyten von je 500 ppm, während stets 500 ppm NO_2 dosiert wird. Die Gegenelektrode ist hierbei dem Grundgas ausgesetzt. Die Abschätzung des resultierenden Sensorsignals folgt aus den bestimmten Verhalten aus Gasmessungen mit der Kombination von je zwei Analyten.

Kombinationen berechnet werden. Eventuell sind sogar Abschätzungen bezüglich nicht untersuchter Analyten möglich. Moleküle mit ähnlichen funktionellen Gruppen und Standardbildungsenthalpien könnten das gleiche Verhalten an der Elektrode zeigen.

Aus dem Beispiel kann nun geschlossen werden, dass sobald eine äquimolare Menge an Propen die Elektrode erreicht, keine selektive Bestimmung der anderen verwendeten Analyten möglich ist. Selbst ohne Propen ist die Selektivität der Pt-Elektrode bezüglich Stickstoffdioxid kaum gegeben. Das Signal ändert sich stark verglichen mit dem Sensorsignal bei alleiniger Dosierung von NO_2 . Soll der Stickstoffdioxid-Anteil in Gemischen mit den verwendeten Analyten selektiv bestimmt werden, sollte daher ein anderes, geeigneteres Elektrodenmaterial verwendet werden.

Als Fazit der Untersuchungen zur Charakteristik in Gemischen kann zusammengefasst werden, dass das Mischpotential stets anhand der zwei Analyten (wobei hier auch O_2 als Analyt betrachtet wird) gebildet wird, gegenüber denen das jeweilige Elektrodenmaterial die höchste Affinität bzw. Empfindlichkeit aufweist.

11.3 Modell eines NO_2/NO_x -Sensors

Zuletzt wird gezeigt, inwiefern das Modell genutzt werden kann, um auch die Variation geometrischer Parameter und deren Einfluss auf das Sensorverhalten zu untersuchen und zu bewerten. Nebenbei wird demonstriert, dass eine Extrapolation der bestimmten Parameter möglich ist. Diese werden schließlich innerhalb eines bestimmten Temperatur-

oder Konzentrationsbereich festgelegt. Der Datensatz dient jedoch auch für Abschätzungen außerhalb dieses Geltungsbereichs.

Es könnte anhand der innerhalb der Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ein neuartiges Sensorprinzip entwickelt werden. Zum Beispiel ist bekannt, dass sich durch die heterogene Katalyse an den Elektroden bei Dosierung von NO_x ein bestimmtes Gleichgewicht von NO und NO_2 einstellt. Je geringer das Reaktionsvolumen der Elektrodengeometrie desto geringer ist die dort stattfindende NO_x -Konversion. Schließlich gleicht die Zusammensetzung von NO zu NO_2 an der TPB derer in der freien Gasphase und damit dem tatsächlichen Verhältnis. Darüber hinaus geht aus Abschnitt 8.6 (siehe S. 78) hervor, dass anhand eines bekannten NO/NO_2 -Verhältnisses in der Referenz-Atmosphäre die Zusammensetzung an der WE anhand des Sensorsignals bestimmt werden kann.

Denkbar wäre nun ein Sensorsystem, das zum einen eine sehr dünne Elektrode zum Beispiel in der Gitter-Form besitzt. Die Gegenelektrode wird hingegen hochporös mit einer hohen Schichtdicke in Vollkreis-Form ausgeführt. Diese Elektrode besitzt schließlich ein größeres Reaktionsvolumen im Vergleich zur dünnen Gitter-Elektrode. Die NO_x -Konversion wird daher an der Gitter-Elektrode kaum ins Gewicht fallen, während am großen Reaktionsvolumen stets ein definiertes Gleichgewicht bzw. NO/NO_2 -Verhältnis ausgebildet wird. Werden nun beide Elektroden dem gleichen NO_x -haltigen Gemisch ausgesetzt, sollte die Möglichkeit bestehen, dass die Sensorspannung nur vom Verhältnis von NO und NO_2 abhängt. Ein solches Sensorsystem ist im Schema in Abbildung 11.12a) zu sehen. Der gleiche Effekt verschiedener NO/NO_2 -Verhältnis wäre auch an zwei gleichen Elektroden denkbar, wobei eine der Elektroden polarisiert wird und die andere nicht. Hier müsste dann der Stromfluss zwischen den Elektroden als Signal verwendet werden.

Wird nun der Datensatz für die Gitter- und Vollkreis-Elektrode unter Berücksichtigung des NO_x -Gleichgewichts aus Abschnitt 11.1.2 verwendet, kann das Sensorverhalten eines Systems zur Bestimmung des NO_x -Verhältnisses abgeschätzt werden. Die Gitterelektrode besitzt wieder eine Schichtdicke von $4\text{ }\mu\text{m}$, um auch realisierbare Dimensionen einzuhalten, während die Schichtdicke der Vollkreis-Elektrode d_E variiert wird. In der Modellierung wird damit mehr oder weniger Reaktionsvolumen zur Verfügung gestellt, in dem die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion (11.7) stattfinden kann.

Die Ergebnisse für zwei verschiedene Schichtdicken der Vollkreis-Elektrode sind in Abbildung 11.12b) dargestellt, wobei zunächst die Ergebnisse bei einer Betriebstemperatur von $450\text{ }^\circ\text{C}$ diskutiert werden. Die gestrichelten Kurven stehen für ein System mit einer Vollkreis-Elektroden-Schichtdicke von $25\text{ }\mu\text{m}$, während die durchgezogenen Kurven mit einer Dicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ berechnet sind. Verschiedene Kurven der jeweiligen Schichtdicke

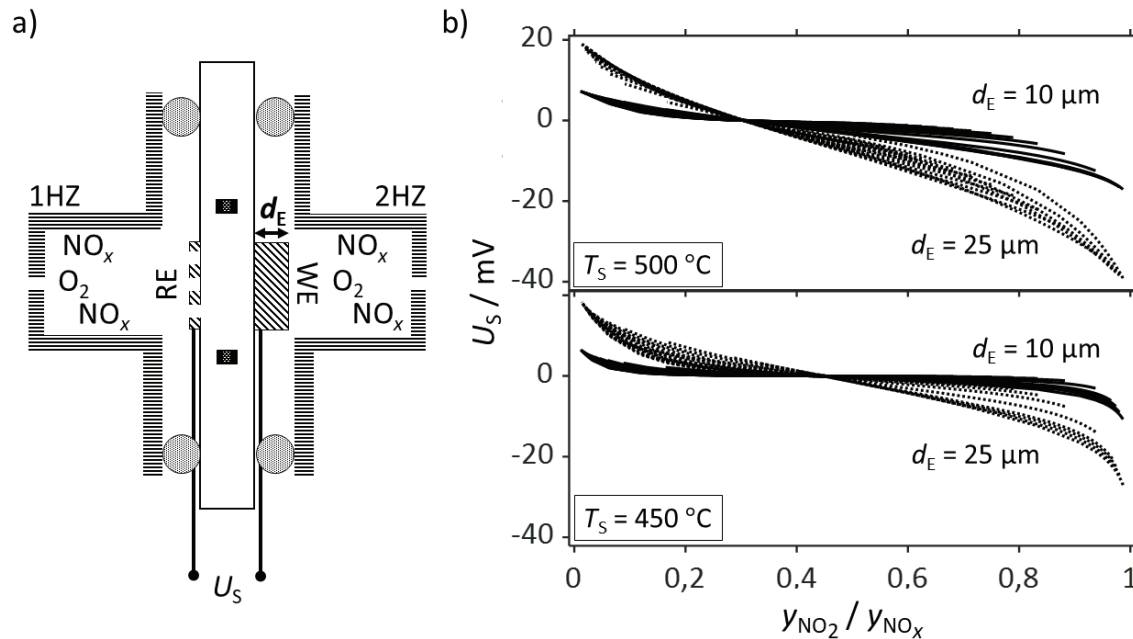


Abbildung 11.12: Das Schema (a) zeigt ein Sensorsystem zur Bestimmung des NO_2/NO_x -Verhältnisses. Die RE ist als dünnes Gitter geformt, während die WE eine Vollkreis-Elektrode mit variabler Schichtdicke d_E ist. Würden beide Elektroden dem gleichen NO_x -haltigen Gemisch ausgesetzt, wäre es laut dem Modell möglich, das NO_2/NO_x -Verhältnis zu bestimmen, wie die berechneten Werte im Diagramm (b) bei einer Betriebstemperatur von 450°C und 500°C zeigen. Die Kurven stehen hierbei für verschiedene Gesamt- NO_x -Stoffmengenanteile, die von 10 ppm bis 750 ppm reichen, wobei gestrichelte Kurven für die Ergebnisse von der Elektrode mit $d_E = 25\ \mu\text{m}$ und durchgezogene Kurven für $d_E = 10\ \mu\text{m}$ stehen.

stehen für den variierten Gesamt- NO_x -Stoffmengenanteil von 10 ppm bis 750 ppm. Zunächst zeigt sich unabhängig von der Schichtdicke, dass eine eindeutige Korrelation zwischen Sensorsignal und NO_2/NO_x -Verhältnis hergestellt werden kann. Würde man eine Kalibrierkurve für das System anhand der Daten erstellen, könnte das Verhältnis der beiden Stickoxide zueinander bestimmt werden.

Mit höherer Schichtdicke der Vollkreis-Elektrode kann dann laut der Simulation die Empfindlichkeit des Signals erhöht werden, was mit einem „Rauschen“ einhergeht. Die eindeutige Korrelation des Sensorsignals zum NO_2/NO_x -Verhältnis verliert sich. Dies liegt daran, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der NO_x -Konversion, wie sie in Gleichung (11.8) gezeigt wird, auch von der Gesamt- NO_x -Konzentration abhängt. Mit mehr Reaktionsvolumen verschiebt sich das erzielte Gleichgewicht, wie in Abbildung 11.2 gezeigt wird. Die Stickstoffoxide werden im untersuchten Konzentrations- und Geometriebereich für das betrachtete System nicht vollständig bis zum thermodynamischen Gleichgewicht umgesetzt. Wird die Betriebstemperatur hingegen auf 500°C erhöht, ist mit der $25\ \mu\text{m}$ dicken Elektrode auch eine optimale Korrelation aus Sensorsignal und NO_2/NO_x -Verhältnis bei höherer Empfindlichkeit möglich, wie das Diagramm in Abbildung 11.12b) zeigt. Die

Simulation mit einer Elektrodenhöhe von 10 μm hingegen zeigt nun auch ein geringfügiges „Rauschen“, allerdings bei erhöhter Empfindlichkeit.

Analog zu den Ergebnissen bei verschiedener Elektrodenschichtdicke sind die Erkenntnisse unter Variation des Elektroden durchmessers zu bewerten. Hierbei kann ebenfalls das Reaktionsvolumen variiert werden, um das optimale Sensorverhalten zu finden. In diesem Beispiel wird deutlich, inwiefern die Simulation hinsichtlich der Variation geometrischer Parameter genutzt werden kann, um in Abhängigkeit der Temperatur, des Konzentrationsbereichs und der Gaszusammensetzung Vorhersagen über das Sensorverhalten abzuleiten. Optimale Ergebnisse, abgeschätzt über die Simulation, können dann stichprobenartig in realen Versuchen validiert werden, um schließlich ein bestmögliches Ergebnis für eine Applikation ohne aufwendige und komplexe Messreihen zu erzielen.

Als letztes Beispiel soll noch gezeigt werden, inwiefern eine Extrapolation der gewonnenen Daten aus dem Geltungsbereich, d.h. außerhalb der Grenzen, in denen der Parametersatz erstellt wird, möglich ist. Die NO - und NO_2 -Kinetik wird in Messungen von 400 °C bis 500 °C untersucht. Theoretisch könnte man annehmen, dass reale Daten mit dem Modell nur innerhalb dieser Datenmenge ausreichend genau abgebildet werden. Bezüglich der Arrhenius-Parameter konnte aber auch innerhalb der Arbeit festgestellt werden, dass z.B. anhand der bei 400 °C und 450 °C bestimmten Modellparameter der Propen-Reaktion (siehe Abbildung 10.7 auf S. 108) eine präzise Extrapolation des Verhaltens bei 500 °C möglich gewesen wäre. Tatsächlich wäre eine Extrapolation der temperaturabhängigen Werte über mehrere hundert Grad Celsius nicht sinnvoll ohne praktische Belege. Die Abschätzung der Daten für einen Datenbereich bis 600 °C sollte mit dem hier erarbeiteten Datensatz jedoch möglich sein. Solche extrapolierten Daten sind zudem nicht unüblich in der Modellierung von chemischen Reaktionen an Katalysatoren [201,202]. So wäre laut der Simulation des soeben vorgestellten Sensorsystems zur Bestimmung des NO_2/NO_x -Verhältnis bei 550 °C oder 600 °C keine eindeutige Korrelation zwischen Sensorsignal und dem Stickstoffoxid-Verhältnis mehr möglich. Sollte das Verhältnis der Stickstoffoxide hingegen bekannt sein, kann die Gesamt- NO_x -Konzentration bei diesen Temperaturen eindeutig bestimmt werden. Die Diagramme in Abbildung 11.13 sollen dies verdeutlichen. Hier ist das berechnete Sensorsignal über dem summierten NO - und NO_2 -Stoffmengenanteil y_{NO_x} aufgetragen. Die Kurven stehen jeweils für ein bestimmtes NO_2/NO_x -Verhältnis. Bei Kenntnis des dosierten bzw. im zu analysierenden Gemisch vorliegenden Stickstoffoxid-Verhältnisses könnte anhand des Sensorsignals der Gesamt- NO_x -Stoffmengenanteil und schließlich auch der Anteil des jeweiligen Stickstoffoxids bestimmt werden.

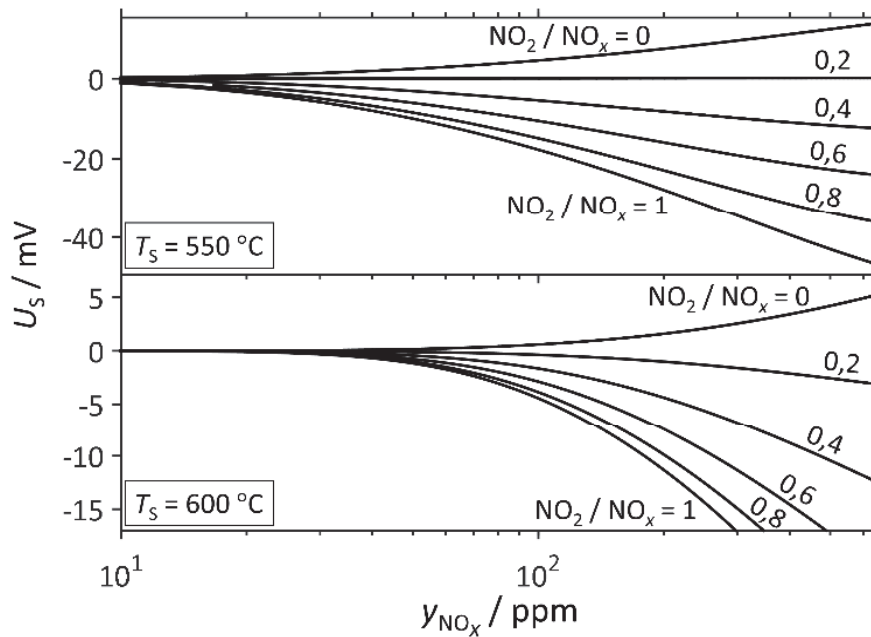


Abbildung 11.13: Berechnetes Sensorsignal U_s über dem Gesamt- NO_x -Stoffmengenanteil y_{NO_x} bei zwei verschiedenen Betriebstemperaturen und Variation des NO_2/NO_x -Verhältnisses. Bei Kenntnis des Verhältnisses der Stickstoffoxide kann der Gesamt- NO_x -Stoffmengenanteil anhand der Sensorspannung bestimmt werden.

Nur eine Ausnahme muss jeweils beachtet werden. Diese Ausnahme ist in der Kurve für ein NO_2/NO_x -Verhältnis von 0,2 bei einer Sensortemperatur von 550°C in Abbildung 11.13 erkennbar. Die Sensorspannung scheint sich trotz Variation der Gesamt- NO_x -Konzentration nicht zu verändern. Ein solches Verhalten ist ebenso für 600°C zu finden und würde dort bei einem NO_2/NO_x -Verhältnis von etwa 0,15 vorliegen. Offenbar entspricht das dort im Gasgemisch angenommene Verhältnis der Stickstoffoxide dem Gleichgewichtswert. Dies passt auch zu den Werten des thermodynamischen Gleichgewichts wie sie von Gieshoff et al. [196] und Bathia et al. [197] beziffert wurden. Somit findet kaum eine Konversion an den beiden Elektroden statt und deren Potential bleibt gleich. Anhand der Modellierung könnte die optimale Elektrodengeometrie bzw. Betriebstemperatur bezüglich des gewünschten zu detektierenden Konzentrationsbereichs bzw. NO_2/NO_x -Verhältnisbereichs gefunden werden. Innerhalb der hier untersuchten Parametergrenzen wäre ein optimales Design für eine $25\ \mu\text{m}$ dickere Vollkreiselektrode verglichen mit der Gitter-Elektrode zu finden. Betrieben würde der Sensor dann bei 500°C um das NO_x -Verhältnis zu bestimmen. Danach würde eine Temperaturmodulation auf 600°C erfolgen um aus dem Verhältnis auf den absoluten Stoffmengenanteil von NO bzw. NO_2 zu schließen.

Ein Sensorsystem, das in der Lage ist, das Verhältnis des NO - bzw. NO_2 -Anteils gegenüber Gesamt- NO_x und außerdem den jeweiligen absoluten Anteil der einzelnen

Stickstoffoxide zu bestimmen, ist laut der Simulation realisierbar. Hierfür müsste das Bauteil temperaturmoduliert betrieben werden. Zunächst könnte bei 450 °C bzw. 500 °C das NO_2/NO_x -Verhältnis (siehe Abbildung 11.12b) bestimmt werden. Dann würde das Heizelement mit höherer Leistung betrieben, sodass eine Betriebstemperatur von 550 °C bzw. 600 °C erreicht wird. Anhand des nun bekannten NO_x -Verhältnisses kann eindeutig der Gesamt- NO_x -Stoffmengenanteil und damit der genaue NO- bzw. NO_2 -Anteil bestimmt werden. Der gleiche Sensormechanismus wäre auch ohne Temperaturmodulation denkbar, wobei Elektroden an zwei Stellen auf der Keramik platziert sind, an denen unterschiedliche Temperaturen vorliegen.

Mittels der Simulation könnte zunächst ein miniaturisierter Aufbau ähnlich dem planaren System in [21,84,115] entwickelt werden, der Platz und Kosten spart. Mit den kinetischen Daten aus dem bisherigen Sensormodell könnte das entwickelte System erneut optimiert werden. Auch dynamische Eigenschaften bzgl. der Antwortzeit des Sensors sollten berücksichtigt werden, da womöglich durch das Aufheizen und Abkühlen des Sensors zunächst eine Totzeit entsteht, in der das Signal sich auf die neue Kinetik einstellt. Das Modell könnte hierfür auch auf transiente Berechnungen erweitert werden. Arbeiten zu vergleichbaren Forschungsgebieten, die ähnliche Elektrodensysteme beinhalten [203-206], zeigen, dass eine transiente Modellierung auch für die Elektrochemie an der Mischpotential-Elektrode möglich sein sollte. Schließlich wäre es möglich, bisher noch weitestgehend unbekannte Mechanismen beim dynamischen Polarisieren von Elektroden [207,208] oder Überschwinger (wie bereits in Abbildung 6.2 auf Seite 48 zu sehen) bzw. lange Antwortzeiten bei Konzentrationsänderungen [69,79,141,156,209] (vor allem unter Einbeziehen der Gasgeschwindigkeit) mit denkbaren Modelltheorien zu validieren.

12 Zusammenfassung und Ausblick

Bei dem auf Festelektrolyten basierenden Messprinzip der Mischpotentialsensoren wird postuliert, dass zwei an einer Elektrode konkurrierende Redox-Reaktionen im Gleichgewicht ein gemischtes Elektrodenpotential bilden. Dieses ist abhängig von der Konzentration der zu analysierenden Gaskomponente. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind bis dato jedoch nur qualitativ nachgewiesen worden. In dieser Arbeit wurden daher die Prozesse, die zur Mischpotential-Bildung führen, eingehend untersucht, um diese auch quantitativ beschreiben zu können. Die Gültigkeit der angenommenen Mechanismen konnte schließlich in einem FE-Modell validiert werden.

Um die elektrochemischen Zusammenhänge beschreiben zu können, wurde ein neuartiger Sensoraufbau entwickelt mit dem Messungen reproduzierbar durchgeführt werden konnten. Eine auf dem Oxidionenleiter des Yttrium-stabilisierten Zirkoniumdioxid basierende Keramik-Scheibe wurde zunächst in Simulationen bezüglich ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften ausgelegt. Sie stellte mit einem integrierten Heizelement hohe Temperaturen bereit, um ausreichend ionische Leitfähigkeit und Elektrodenaktivität zu gewährleisten. Anders als bisher bekannte Sensoraufbauten war die Scheibe jedoch am äußeren Rand so kalt, dass eine herkömmliche Polymer-Dichtung aufgepresst werden konnte. Dies war aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von YSZ bei gleichzeitiger hoher Festigkeit möglich. Darüber hinaus wurde ein Design entwickelt, das (vor allem durch das eingebettete Heizelement) eine axialsymmetrische Temperaturverteilung ermöglicht. Die Funktionsschichten wurden in Siebdrucktechnik aufgebracht, wobei der Mehrlagenaufbau durch Herstellung in HTCC-Technologie realisiert wurde. Ebenfalls nötig war die Entwicklung eines auf die Sensorscheibe angepassten Sensorgehäuses, welches reproduzierbare Messungen gewährleistet. Es wurde aus einem temperaturstabilen Polymer gefertigt. Die erstellte Konstruktion ermöglichte eine auf die Elektroden gerichtete, homogenisierte Strömung. Probleme durch Totvolumen, heiße Metalloberflächen, lange Gaswege oder komplexe, sperrige Aufbauten waren damit von vornherein ausgeschlossen. Die Gehäuse wurden mit einer schraubbaren Klemme und zwei O-Dichtringen auf das Sensorbauteil gepresst. Die Atmosphären, denen die zwei Sensoroberflächen ausgesetzt waren, konnten somit (gasdicht) voneinander getrennt werden, während sie über den Oxidionenleiter stets elektrisch verbunden waren. Ein

Wechsel der Sensorscheibe erfolgte dank des so konzipierten Aufbaus ohne eine Beschädigung der Bauteile oder aufwendiger Umbauten.

Das Sensorbauteil bzw. die beiden darauf aufgetragenen Elektroden konnten zwei getrennten Gasgemischen ausgesetzt werden. Diese wurden mittels Massendurchflussregler bereitgestellt. Zunächst wurde das grundsätzliche Sensorverhalten mit dem neuartigen Aufbau charakterisiert. Hierfür wurde eine der Elektroden einer Referenzatmosphäre ausgesetzt. Die Arbeitselektrode wurde jeweils einem Gemisch ausgesetzt, in dem die Analyt-Konzentration variiert wurde. Das Sensorverhalten zeichnete sich den Erwartungen nach durch kurze Ansprechzeiten und ein stabiles Signal aus. Die Sensorspannung war logarithmisch von der Analyt-Konzentration abhängig, was eine typische Charakteristik für Mischpotential-Sensoren ist.

Der entwickelte Aufbau konnte zur Untersuchung eines oftmals nur am Rande erwähnten Effekts der Mischpotential-Sensorik genutzt werden. Der Einfluss der heterogenen Katalyse, die Reaktionen der Komponenten aus der Gasphase an der porösen Elektrode hervorruft, wurde durch Vergleich verschiedener Elektrodenkonfigurationen untersucht. Hergestellt wurden hierfür Elektroden mit unterschiedlicher Geometrie, Morphologie sowie verschiedenen Materialien. Dabei stellte sich heraus, dass die heterogene Katalyse vor allem bei hochporösen Elektroden einen signifikanten Einfluss auf das Sensorverhalten hat. Vergleichsweise kleine Konzentrationen können mit solchen Systemen nicht unterschieden werden. Die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion reduzierte die tatsächlich detektierte Analyt-Konzentration insofern, als das Sensorsignal ab einer kritischen Konzentration in eine Sättigung überging. Durch Anpassung der Elektrodengeometrie zu einer offenen Gitterform konnte der Einfluss der heterogenen Katalyse deutlich eingeschränkt werden. Bei verringerter Porosität bzw. anderem (weniger katalytisch aktiven) Material konnte die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion im untersuchten Temperaturbereich vernachlässigt werden. Es wurde darüber hinaus zunächst ein qualitatives Modell erstellt, das den Effekt der heterogenen Katalyse erklären könnte.

Um die Bildung von Mischpotentialen besser zu verstehen, wurden Messungen in einem Gemisch mit mehreren Analyten durchgeführt. Hierbei konnten einige grundlegende Erkenntnisse, die zur quantitativen Beschreibung der Prozesse notwendig waren, erarbeitet werden. Zunächst war das Verhalten im Gemisch stets vom verwendeten Elektrodenmaterial abhängig. Rückschlüsse von einem Material auf das andere zu ziehen ist vermutlich nicht einfach möglich. Zur quantitativen Beschreibung eines Systems müsste dieses im Vorfeld einzeln charakterisiert werden. Enthält das Gemisch mehr als einen Analyten, war – je nach Affinität des Elektrodenmaterials zur Gasspezies – die Empfindlichkeit der Elektrode verändert. Das Mischpotential bildete sich dann nicht nur

aus den Reaktionen des Analyten und der Sauerstoff-Umwandlung zu Oxidionen. Ebenso möglich war, dass das Potential eine Mischung aus den beiden Analyt-Reaktionen darstellte, wobei die Sauerstoff-Reaktion vernachlässigt werden konnte. Anhand der Messungen konnte weiterhin festgestellt werden, dass die Adsorptionskinetik der einzelnen Gaskomponenten die bestimmende Größe im Gemisch mehrerer Analyten war. So konnte bei einem genügend großen Volumenanteil des einen Analyten, dessen Anwesenheit die Wechselwirkung des zweiten Analyten mit der Elektrode blockieren. Die Empfindlichkeit auf den zweiten Analyten war dann verschwindend gering. Die Adsorptionskinetik der einzelnen Analyten hing von den Volumenanteilen im Gemisch und dem verwendeten Elektrodenmaterial ab. Interessanterweise musste eine höhere Adsorptionskinetik des einen Analyten verglichen mit der eines zweiten Analyten nicht unbedingt bedeuten, dass gegenüber dem ersten Analyten auch eine höhere Empfindlichkeit bestand. Dies konnte am Beispiel einer Pt-Elektrode für NO_2 und C_3H_6 nachgewiesen werden.

Nachdem die für die Mischpotentialbildung relevanten Mechanismen anhand der Untersuchungen isoliert wurden, konnten die Parameter bestimmt werden, die für die quantitative Beschreibung des Systems nötig waren. Der Widerstand des Systems und die Leitfähigkeit des Elektrolyten wurden mittels der Impedanzspektroskopie bestimmt. Damit konnten vor allem bei der Analyse des Elektrodenanteils auch einige der zuvor postulierten Mechanismen bestätigt werden. In der Literatur ist zumeist durch Polarisation der Elektrode nachgewiesen worden, dass sich das jeweils vorliegende Sensorprinzip mit der Mischpotential-Theorie beschreiben lässt. Dies wurde auch hier zunächst am Beispiel der eines $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2$ -Gemisches durchgeführt und der Mischpotential-Mechanismus nachgewiesen. Die Untersuchungen wurden erweitert, indem zum Beispiel Polarisationskurven bei verschiedenen Analyt-Konzentrationen aufgenommen wurden. Außerdem wurde die Sensortemperatur variiert und unterschiedliche Elektrodenkonfigurationen untersucht. Auf dieser Grundlage war es möglich, auch die elektrochemischen Parameter zu bestimmen. Dies wurde anhand der Polarisationskurven der einzelnen Analyt-Reaktionen durchgeführt, wobei einige nicht direkt messbare Parameter schließlich noch später über das Modell abgeschätzt werden konnten.

Die Mechanismen der Mischpotential-Bildung wurden eingehend untersucht und die nötigen Modellparameter mittels elektrochemischer Charakterisierung bestimmt. Damit war es möglich, ein Finite-Elemente-Modell aufzustellen. Zunächst wurden die dafür nötigen Berechnungsmethoden erarbeitet. Dann wurde die implementierte Geometrie und ihre Randbedingungen aufgebaut. Schließlich konnten mit dem Modell die Polarisationskurven, anhand derer die Parameter bestimmt wurden, mit hoher Genauigkeit nachgebildet werden. Durch die Variation der Sensortemperatur in Messung und

Simulation konnte ein universeller Datensatz erstellt werden, der unabhängig von der Temperatur gültig ist. Mit diesem Datensatz war es möglich, auch auf das Verhalten anderer Geometrien zu schließen. Darüber hinaus wurde die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion berücksichtigt. Die Modellierung der Leerlaufspannung des Sensors war ebenfalls mit dem Datensatz möglich. Die Übereinstimmung von Messdaten und Modell war beträchtlich. Im Vergleich des Modells mit den Annäherungen der Messdaten, die mittels der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie berechnet wurden, konnte gezeigt werden, dass die Mischpotential-Theorie vor allem bei kleinen Analyt-Konzentration nicht zur Beschreibung ausreicht.

Das Modell, welches die zur Mischpotential-Bildung relevanten Einflussfaktoren beinhaltet, wurde im letzten Schritt erweitert, um auch nicht direkt messbare bzw. nur vermutete Mechanismen zu validieren. Außerdem wurde gezeigt, wie anhand einer solchen Simulation Vorhersagen zur Optimierung und/oder Einsparung aufwendiger Messreihen mit einem Mischpotential-Sensor möglich sind. Eine zentrale Erkenntnis war, dass das sich an der Elektrode einstellende thermodynamische Gleichgewicht bei einem NO- und NO₂-haltigen Gemisch unbedingt berücksichtigt werden sollte. Hierfür wurden die Berechnungen mit und ohne Gleichgewicht der Stickstoffoxide verglichen. Es war möglich, das Sensorverhalten bei alleiniger Dosierung von NO oder NO₂ auch unter Vernachlässigung des Gleichgewichts nachzubilden. Wurde jedoch angenommen, dass sich NO und NO₂ gleichzeitig im Gemisch befinden, sind die Abweichungen des Modells (ohne Gleichgewicht) von den Messungen erheblich. Wurde das NO_x-Gleichgewicht hingegen berücksichtigt, ist eine Übereinstimmung des Modells mit den Messdaten möglich gewesen. Außerdem konnten die zuvor im Gemisch mehrerer Analyten angenommenen Adsorptionsmechanismen mit dem Modell verifiziert werden. Hierfür wurden verschiedene Adsorptionsmodelle verwendet und auf ihre Eignung für die Elektrodenprozesse des Mischpotentialsensors untersucht. Der bei zwei gleichzeitig zudosierten Analyten weniger relevante Einfluss der Sauerstoff-Umwandlung an der Dreiphasengrenze konnte bestätigt werden. Tatsächlich wurde das Mischpotential stets nur von den zwei Gaskomponenten gebildet, zu welchen das Elektrodenmaterial die größte Affinität bzw. Empfindlichkeit aufwies. Zuletzt wurde ein neuartiges Sensorprinzip anhand der Erkenntnisse der Simulation abgeleitet, mit dem es (laut der Modellierung) möglich sein sollte, in einem NO_x-Gemisch sowohl das Verhältnis der beiden Stickstoffoxide zum Gesamt-NO_x-Anteil und anhand dessen auch die absolute Gesamt-NO_x-Konzentration zu bestimmen. Beispielhaft wurde gezeigt, wie geometrische Parameter und die Betriebstemperatur in der Modellierung variiert werden können, um optimale Sensoreigenschaften vorherzusagen.

Das Modell kann in vielerlei Hinsicht weiter ausgebaut werden. Stets könnte ein System durch Variation der Geometrie auf das optimale Sensorverhalten ausgelegt werden. Eventuell ist auch von Interesse, Materialien auszutauschen, um zum Beispiel die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhöhen. Ebenso interessant ist, inwiefern die Erkenntnisse des axialsymmetrischen Aufbaus auf einem etablierten planaren Aufbau mit zwei oder mehr Elektroden auf einem länglichen Substrat übertragbar sind. Anhand der erarbeiteten Daten einzelner Elektroden könnte auch darauf geschlossen werden, ob ein Sensorbauteil mit mehr als zwei Elektroden genutzt werden kann, um die Selektivität mehrerer Elektroden im Gemisch mehrerer Analyten zu nutzen. Die Untersuchung bezüglich der Adsorptionsmechanismen kann ebenfalls ausgebaut werden. Durch systematische Erweiterung der Gasmessungen besteht die Möglichkeit, auch Teilreaktionsschritte des beschriebenen Ladungsträger austausches zu isolieren und mit dem Modell zu validieren. Damit könnte das Verständnis der ablaufenden Prozesse bei der Potentialbildung erweitert werden.

Denkbar wäre es, den Einfluss der Ionenleitung in der Keramik, vor allem in transienten Betrachtungen, näher zu untersuchen. Da ein hoher Temperaturgradient im Elektrolyten vorgesehen wurde, könnte der Einfluss kalter Regionen und die dort stark eingeschränkte Mobilität der Ladungsträger durchaus ungewünschte Effekte hervorrufen. Bei anderen dynamischen Verhaltensweisen sollte es ebenso möglich sein diese nachzubilden. Real wird das Sensorsignal, zum Beispiel bei einer abrupten Konzentrationsänderung, kaum sofort ein stabiles Signal zeigen. Oft werden lange Antwortzeiten oder ein Überspringen festgestellt. Durch Einbeziehen des Gasflusses und transienten elektrochemischen Gleichungen könnten auch diese dynamischen Effekte modelliert werden. Bekannt ist dies auch aus der Modellierung von dynamischer Polarisierung von Elektroden, wie zum Beispiel der Cyclovoltammetrie, deren zugrundeliegende Theorie leicht auf das bestehende Modell übertragen werden könnte.

Anhang

A Bestimmung des Umsatzes eines Katalysators

Mit dem beschriebenen Sensorsystem ist es theoretisch möglich direkt den Umsatz eines Katalysators zu bestimmen. Der Umsatz ξ wird mit folgender Gleichung anhand des Analytanteils vor Katalysator y_{up} (für engl. upstream) und nach Katalysator y_{down} (für engl. downstream) bestimmt:

$$\xi = 1 - \frac{y_{down}}{y_{up}} = 1 - \frac{y_{WE}}{y_{RE}} \quad (A.1)$$

Zur Analyse wird mittels eines Bypasses das Gemisch vor und nach Katalysator an die beiden Elektroden des Sensors geleitet, sodass die Referenz der Rohemission ($y_{up} = y_{RE}$) und die WE dem umgesetzten Gemisch ($y_{down} = y_{WE}$) nach Katalysator ausgesetzt wird. Das Sensorsignal wäre dann laut der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie in Gleichung (3.29) (siehe S. 15) nur noch vom Katalysator-Umsatz ξ abhängig.

$$U_S = B_3 \cdot \ln(1 - \xi) + U_{off} \quad (A.2)$$

In dieser Arbeit wird dies anhand eines gealterten Pt-dotierten Katalysators untersucht. Um den Umsatz bzw. dessen Aktivität zu steuern, wird die Katalysator-Temperatur langsam ausgehend von Raumtemperatur erhöht, bis ein nahezu vollständiger Umsatz ($> 99\%$) des Analyten erreicht wird. Ein Katalysator-Bohrkern befindet sich dabei in einem Rohrofen und es wird kontinuierlich der dosierte Analytanteil ($y_{up} = y_{RE}$) vor Katalysator variiert. Anhand der dosierten und nach Katalysator mit dem FID gemessenen Propen-Konzentration kann dann der Umsatz ξ berechnet werden. Die Messwerte sind in Abbildung A.1 dargestellt. Im oberen Diagramm sind die Messwerte von vor und nach dem Katalysator platzierten Thermoelementen zu sehen, wobei die Exothermie in Abhängigkeit der Eingangskonzentration und der Propen-Konversion an der höheren Gastemperatur nach Katalysator zu erkennen ist. Im zweiten Diagramm von oben sind der dosierte Propenanteil sowie der nach dem Katalysator vom FID bestimmte Propenanteil aufgetragen. Hierbei ist zu erkennen, dass der Umsatz vom Katalysator ebenfalls von der Eingangskonzentration des Analyten abhängig ist. Der berechnete Umsatz ist im dritten Diagramm zu sehen, wobei genau genommen der natürliche Logarithmus von „ $(1 - \xi)$ “ dargestellt ist. Dies lässt eine

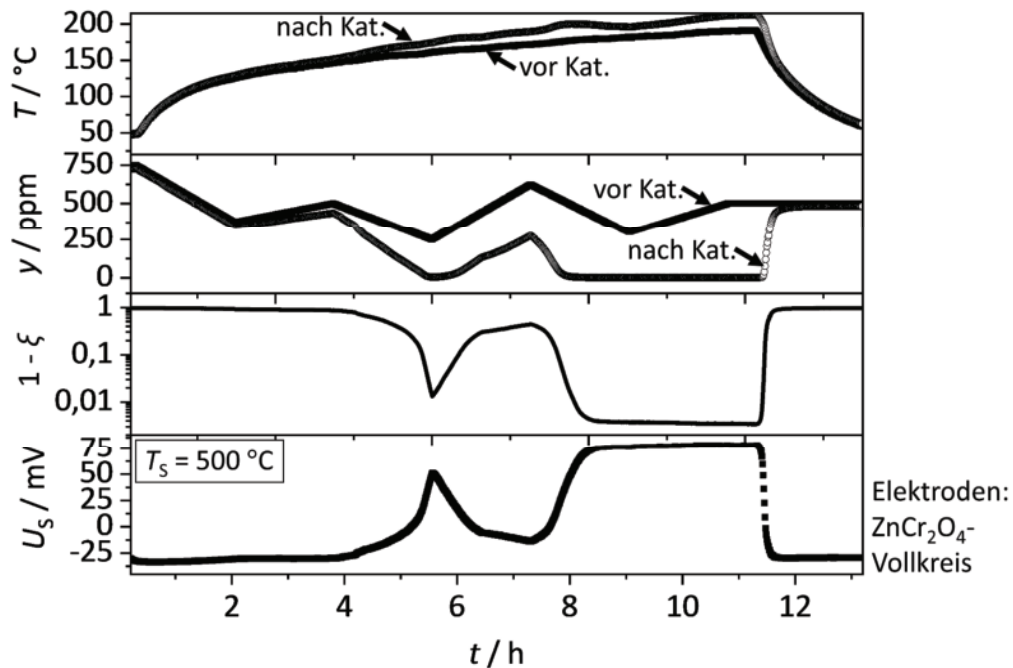


Abbildung A.1: Aufgenommene Messdaten bei Bestimmung des Umsatzes ξ eines Katalysators über der Messzeit.

höhere Auflösung bei hohen Umsatzwerten zu und entspricht dem Argument des natürlichen Logarithmus in der Gleichung (A.2). Das untere Diagramm zeigt das Sensorsignal unter Verwendung einer ZnCr_2O_4 -Elektrode, welches mit hoher Präzision dem Verlauf des natürlichen Logarithmus von „ $1 - \xi$ “ folgt.

Im Diagramm in Abbildung A.2 sind sämtliche in Abbildung A.1 aufgetragene Sensor-signalwerte über dem natürlichen Logarithmus von „ $1 - \xi$ “ dargestellt. Zum besseren Verständnis sind auf der zweiten, oberen Abszisse die Werte des Umsatzes ξ eingetragen. Wie zu sehen ist, ist die Theorie, dass das Sensorsignal unabhängig von der Eingangskonzentration nur vom Umsatz des Katalysators bestimmt wird, korrekt. Die eingezeichnete berechnete Linie stammt aus Messungen ohne Katalysator.

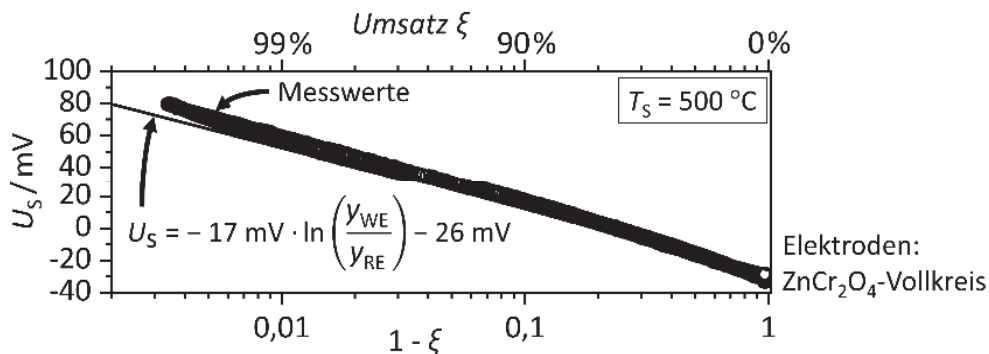


Abbildung A.2: Sämtliche Messwerte des Sensorsignals aus Abbildung A.1 über dem natürlichen Logarithmus des Umsatzes ξ bzw. von „ $1 - \xi$ “. Die berechnete Gerade entstammt den Messungen ohne Katalysator.

B FEM-Modellierung des Sensorgehäuses und -bauteils

Die Verteilung der Gaskomponenten in der Atmosphäre wird maßgeblich durch die Strömungsbedingungen beeinflusst. Diese werden wiederum durch die Rohrleitungen und das Gehäuse bestimmt. Zum Beispiel wurden zu Beginn der Arbeit zwei Glaskörper zur Strömungsführung verwendet [102]. Hierbei wurde festgestellt, dass das Sensorsignal von der Position der Gasleitung in dem Gehäuse abhängig ist. Simulationen dieses Systems zeigen, dass die Strömung nur bei korrekter Positionierung der Gasleitung direkt zur Elektrode geleitet wird. Ansonsten verlässt das Gasgemisch das Gehäuse auf direktem Weg, ohne in Kontakt mit der Elektrode zu kommen. Die Analyten können dann nur per Diffusion zur Elektrode gelangen. Dieser Prozess ist vergleichsweise träge und für dynamische Betrachtungen ungeeignet. Daher wird ein Gehäuse entwickelt, welches eine möglichst auf die Elektroden gerichtete Strömung unabhängig vom Volumenstrom ermöglicht.

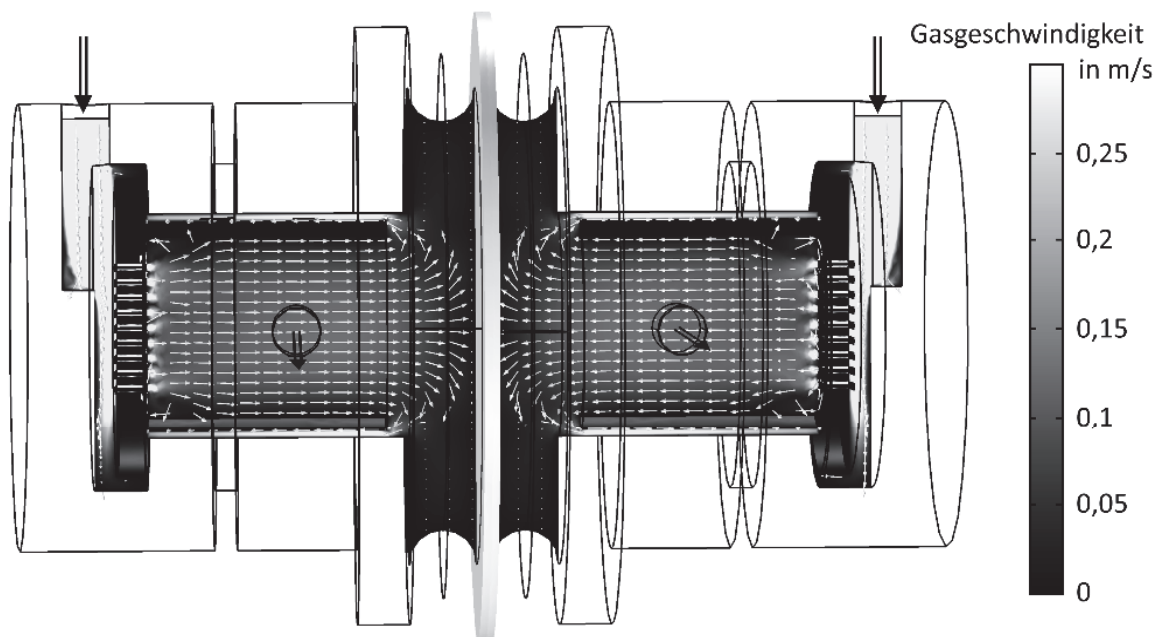


Abbildung B.1: Gasgeschwindigkeitsprofil in den PEEK-Gehäusen. Die Graustufen entsprechen dem Betrag des Geschwindigkeitsvektors. Die Pfeile kennzeichnen die Geschwindigkeitsvektoren.

Die Berechnung in Abbildung B.1 zeigt das Strömungsprofil innerhalb der entwickelten Gehäuse, welche aus PEEK bestehen. Die Graustufen stehen für den Betrag des Geschwindigkeitsvektors. Die Richtung der eingezeichneten Pfeile wird ebenfalls anhand der drei Raumkoordinaten des Geschwindigkeitsfeldes bestimmt. Die Randbedingungen dieser Simulation werden insofern gewählt, dass am Einlass der beiden PEEK-Gehäuse jeweils ein Volumenstrom von 500 ml/min vorliegt, während am Auslass ein konstanter Druck von 1 atm angenommen wird. An den Wänden gilt jeweils, dass die

Gasgeschwindigkeit zu 0 wird. Das Gasgeschwindigkeitsfeld \vec{u} wird dann anhand der Navier-Stokes-Gleichung berechnet [210]:

$$\rho_{\text{Luft}} \cdot \frac{\delta \vec{u}}{\delta t} + \rho_{\text{Luft}} \cdot \vec{u} \cdot \text{grad } \vec{u} = -\text{grad } p + \eta \cdot \text{div}(\text{grad } \vec{u}) \quad (\text{B.1})$$

Dabei werden für die Dichte ρ_i und die dynamische Viskosität η die Stoffwerte von Luft angenommen. Diese werden in Abhängigkeit der Temperatur T berechnet, welche mittels der Energiebilanz in Gleichung (B.2) berechnet wird [129, S. 333–342].

$$\rho_i \cdot c_{p,i} \cdot \frac{\delta T}{\delta t} + \rho_i \cdot c_{p,i} \cdot \vec{u} \cdot \text{grad}(T) - \lambda_i \cdot \text{div}(\text{grad } T) = Q \quad (\text{B.2})$$

Hierbei sind die Materialdaten der Wärmekapazität $c_{p,i}$ und der Wärmeleitfähigkeit λ_i nötig. Für Feststoffe entfällt der konvektive Term, da $\vec{u} = 0$. Die Bedingungen der Gehäuse- und Sensorränder werden mit freier Konvektion anhand des Wärmestroms q über den zugehörigen Wärmetransportkoeffizienten h berechnet [129, S. 266-271, 316-319]:

$$q = h \cdot (T_0 - T) \quad (\text{B.3})$$

Der Koeffizienten h kann für den Fall freier Konvektion in Abhängigkeit der Geometrie über dimensionslose Kennzahlen abgeschätzt werden [211]. Der Quellterm Q kann zumeist vernachlässigt werden. Nur im Bereich des Heizelements des Sensorbauteils wird dieser mit Gleichung (B.4) gemäß der Joule'schen Erwärmung berechnet [212].

$$Q = -\sigma_s \cdot |\text{grad } \varphi|^2 \quad (\text{B.4})$$

Hierfür wird das Potential φ und die elektrische Leitfähigkeit σ_s von Platin benötigt, wobei der Zusammenhang aus Potential und Strom in (10.14) gezeigt wird. Die nötige Heizerspannung U_H wird, entsprechend der realen Umsetzung, über einen Regelkreis anhand der Solltemperatur T_{soll} berechnet [213]:

$$U_H(t_n) = K_p \cdot \left[e(t_n) + T_D \cdot \frac{e(t_n) - e(t_{n-1})}{t_n - t_{n-1}} \right] + U_H(t_{n-1}) \quad (\text{B.5})$$

$$e(t_n) = T_{\text{soll}} - T \quad (\text{B.6})$$

Um auf die jeweils gewünschte Heizerspannung zu schließen, werden im Löser jeweils die Werte des n -ten Zeitschritts t_n anhand des vorangegangenen Zeitschritts t_{n-1} berechnet. Da aufgrund der Trägheit des Systems auf Temperaturänderungen ein PD-Regler (anstatt eines PID-Reglers) ausreichend ist, wird dieser auch im Modell implementiert. Mittels der berechneten Temperatur des Systems kann auf die Ausdehnung β anhand des Wärmeausdehnungskoeffizienten α_{CTE} geschlossen werden:

$$\beta = \alpha_{\text{CTE}} \cdot (T - T_0) \quad (\text{B.7})$$

Mittels der Ausdehnung wird dann der Spannungsvektor $\vec{\sigma}$ über die konstante Elastizitätsmatrix \mathbf{C} bestimmt. Die Grundlage hierfür ist das linear-elastische Materialgesetz nach Hooke, wobei die Berechnung von \mathbf{C} anhand des Elastizitätsmoduls E_{modul} und der Querkontraktionszahl ν erfolgt [214]. Allgemein gelten hierfür Gleichung (B.8) und (B.9).

$$\vec{\sigma} = \mathbf{C} \beta \quad (\text{B.8})$$

$$\mathbf{C} = \frac{E_{\text{modul}}}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \begin{bmatrix} 1 - \nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1 - \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1 - \nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1 - 2\nu}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1 - 2\nu}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1 - 2\nu}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{B.9})$$

Hinsichtlich der Festigkeitshypothese werden dann die Hauptspannungen des Spannungsvektors ausgewertet.

C Bestimmen der Schichtdicke

Die Schichtdicken der Elektroden werden mittels des 3D-Laser-Scanning-Mikroskops LSM 800 der Carl Zeiss AG bestimmt. Mit einem Laserstrahl wird die Geometrie hierfür punktuell in einem, je nach gewünschter Auflösung vorgegebenen Raster abgetastet. Je nach Intensität des reflektierten Laserstrahls kann dann bei Variation der Probenhöhe festgestellt werden, wann die Probe im Fokus des Objektivs liegt. So kann ein präzises Höhenprofil erstellt werden. In Abbildung C.1 sind Aufnahmen von Elektroden zu sehen, welche die Form der in der Arbeit untersuchten Varianten besitzen. In Abbildung C.2 sind die daran ausgewerteten Höhenprofile entlang der dort jeweils zusätzlich eingezeichneten Linie zu sehen. Anhand aller untersuchten¹⁷ Proben kann die Schichtdicke der bei 975 °C eingebrannten Platin-Elektroden im Mittel auf 10 µm festgelegt werden. Die bei 1200 °C eingebrannte Pt-Gitter-Elektrode besitzt hingegen lediglich eine Schichtdicke von etwa 4 µm. Die Höhe der YSZ-Haftschrift kann jeweils auf 7,5 µm beziffert werden.

¹⁷ Einige der Ergebnisse entstammen der Masterarbeit „Untersuchungen zur Elektrodenkonfiguration eines Mischpotential-Umsatzsensors für Anwendungen im automobilen Abgas“ von Josef Sanarov, Juni 2018, Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Prof. R. Moos. Dank gilt J. Sanarov für die zur Verfügung gestellten Ergebnisse.

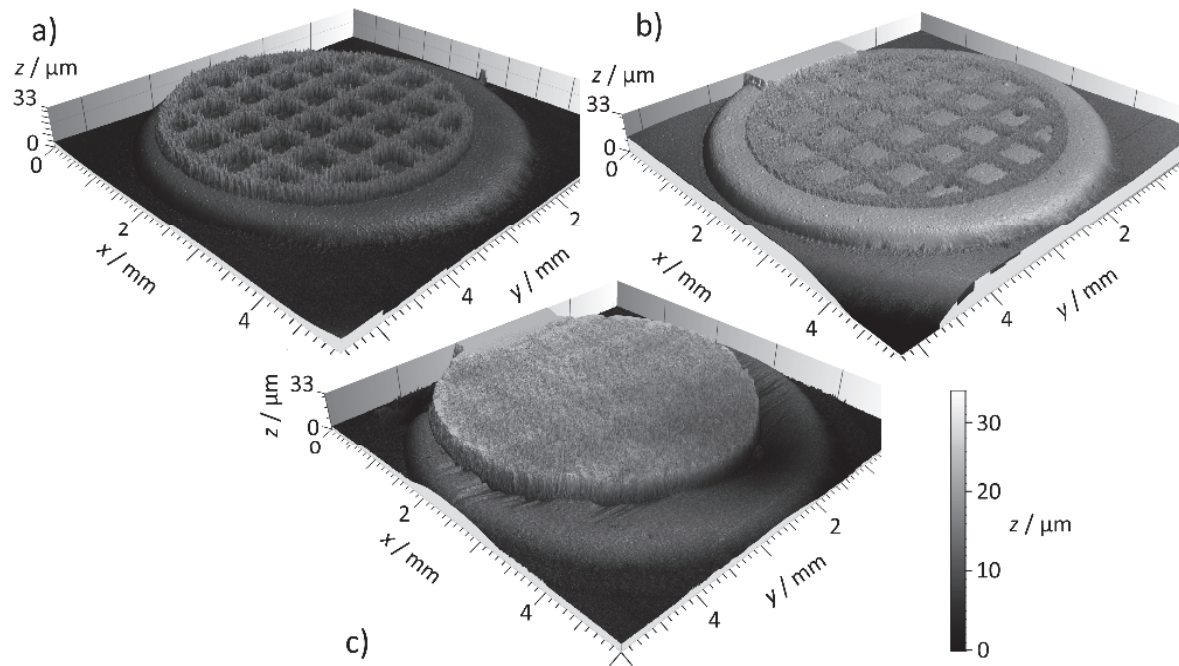


Abbildung C.1: Aufnahmen der a) Pt-Gitter-Elektrode bei $T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$ gesintert, b) Pt-Gitter-Elektrode bei $T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$ gesintert und c) Pt-Vollkreis-Elektrode bei $T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$ gesintert mit dem Laser-Scanning-Mikroskop. Unter den Elektroden ist die YSZ-Haftschrift zu erkennen.

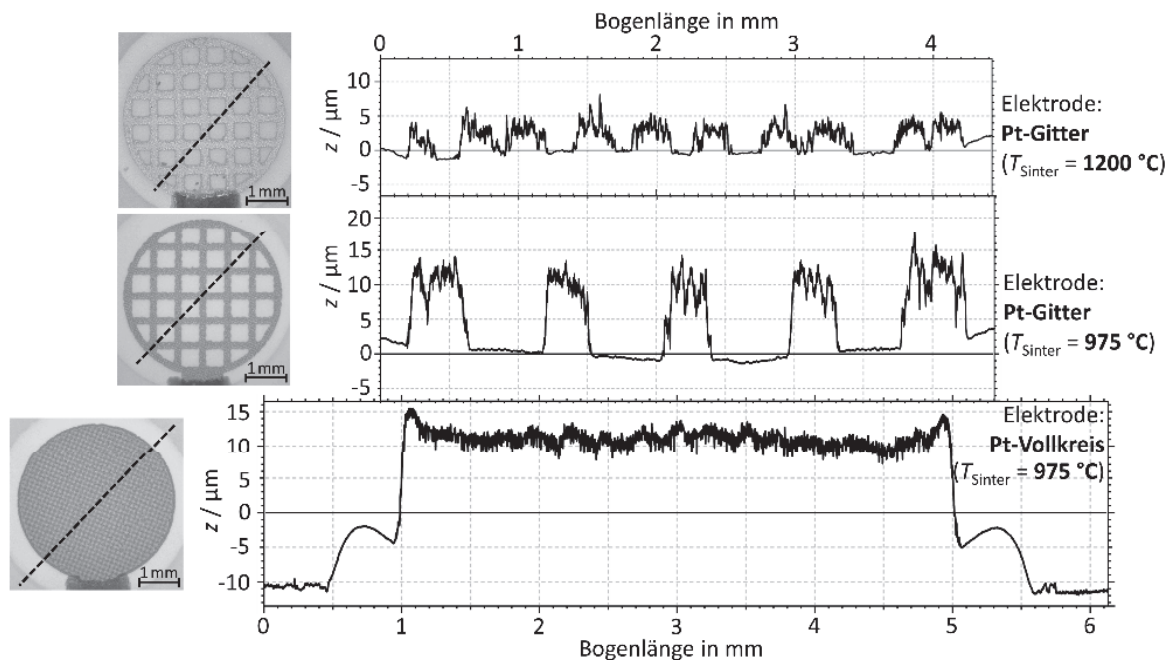


Abbildung C.2: Schichtdickenprofile der bei $T_{\text{Sinter}} = 1200\text{ °C}$ gesinterten Pt-Gitter-Elektrode, der bei $T_{\text{Sinter}} = 975\text{ °C}$ gesinterten Pt-Gitter-Elektrode und Pt-Vollkreis-Elektrode. In den zugehörigen Mikroskop-Aufnahmen ist die Linie, an der ausgewertet wird, eingezeichnet.

D Bestimmen der Mikrostruktur

Die Charakterisierung der Mikrostruktur der Sensoren wird mittels Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Hierfür werden Bruchstücke von Sensoren verwendet an denen die thermische Belastung durch Aufheizen bis zum Material-Versagen getestet wurde. Diese Bruchstücke werden in Epoxidharz eingebettet und geschliffen. REM-Aufnahmen der Querschliffe der Bruchstücke sind in Abbildung D.1 zu sehen. Anhand der Aufnahmen soll vor allem die Porosität der Schichten abgeschätzt werden. Hierfür werden Falschfarbenbilder der REM-Aufnahmen erstellt und durch die Anteile der jeweiligen Farben die Porosität bestimmt.

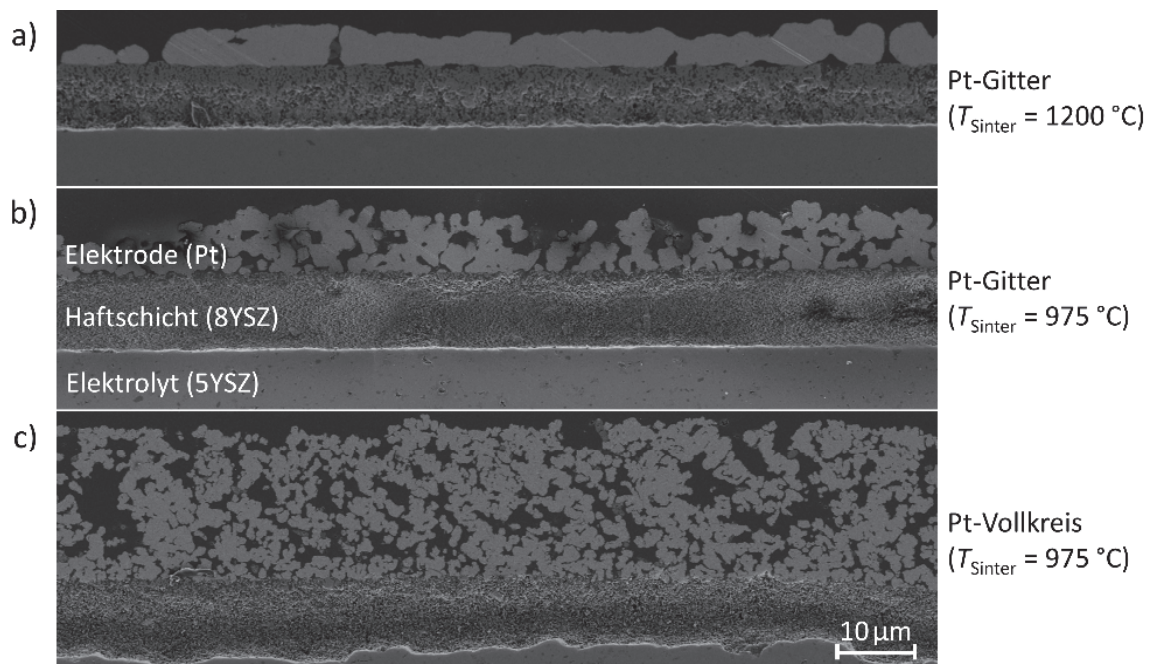


Abbildung D.1: REM-Aufnahmen von Querschliffen durch Sensor-Bruchstücke mit a) der bei $T_{\text{Sinter}} = 1200 \text{ °C}$ gesinterten Pt-Gitter-Elektrode, b) der bei $T_{\text{Sinter}} = 975 \text{ °C}$ gesinterten Pt-Gitter-Elektrode und c) Pt-Vollkreis-Elektrode. Es ist jeweils die Pt-Elektrode, die YSZ-Haftschrift sowie das YSZ-Substrat zu erkennen.

Zunächst ist zu erkennen, dass das YSZ-Substrat dicht ist und bis auf die Keramik des Pt-Vollkreises eine glatte Oberfläche aufweist. Das in Abbildung D.1c) gezeigte Substrat ist deutlich rauer, da es mit einer Siliziumcarbid-Schleifolie (Körnung 220) für Haftungstest angeraut wurde. Die Porosität der auf das Substrat gedruckten YSZ-Haftschrift wird auf ca. 30 % bestimmt, wobei der Durchmesser der Poren bis zu 200 nm beträgt. Die Struktur der Pt-Elektroden, die bei 975 °C gesintert werden, unterscheidet sich nur geringfügig. Hier kann jeweils eine Porengröße von bis zu 2 µm festgestellt werden, während die Porosität im Mittel bei etwa 30 % liegt. Ein deutlicher Unterschied ist bei der Pt-Gitter-Elektrode mit $T_{\text{Sinter}} = 1200 \text{ °C}$ zu erkennen. Die Porosität beträgt aufgrund der höheren Sintertemperatur

lediglich 8 %. Außerdem kann anhand der Mikrostruktur eine Abschätzung der Tortuosität τ erfolgen. Diese kann wie folgt abgeschätzt werden [175]:

$$\tau = \left(\frac{\Delta x}{d_E} \right)^2 \quad (\text{D.1})$$

Der Parameter Δx stellt die Länge, die ein Molekül tatsächlich bei der Diffusion durch die Elektrode zurücklegt, dar. In Abbildung D.2 ist dies beispielhaft veranschaulicht. Hierbei wird die Tortuosität mit $\tau = 3$ bestimmt.

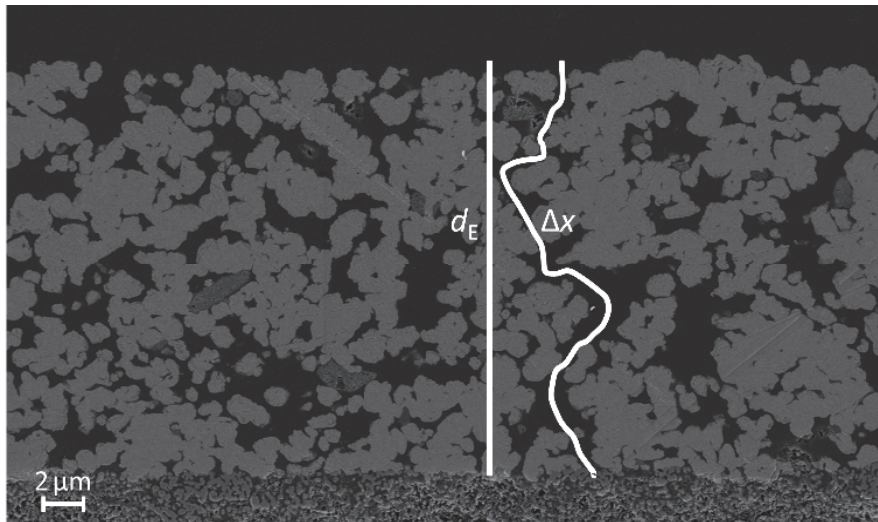


Abbildung D.2: Beispielhafte Darstellung zur Bestimmung der Größen, die zur Abschätzung der Tortuosität nötig sind, an REM-Aufnahmen von Querschliffen durch Sensor-Bruchstücke.

E Abhängigkeit des Sensorverhaltens vom Sauerstoffpartialdruck

Analog zu den Betrachtungen in Kapitel 8.1 auf S. 67 werden hier zwei weitere Auswertungen bzgl. des Verhaltens des Sensorsignals bei variierendem Sauerstoffpartialdruck gezeigt. Diese sind im Diagramm in Abbildung E.1 zusammengefasst. Das obere Diagramm zeigt die Messung unter Verwendung von Pt-Gitter-Elektroden, die bei 975 °C gesintert wurden und das untere Diagramm zeigt die Messung unter Verwendung von Au-Gitter-Elektroden. Die unterschiedlichen Symbole stehen für verschiedene Sauerstoffanteile, die jedoch in den beiden Halbzellen d.h. an der RE und der WE jeweils gleich sind. Erneut wird ersichtlich, dass die Messwerte unabhängig von dem dosierten Sauerstoffanteil mit der gleichen Geraden gemäß Gleichung (3.29) angenähert werden können. Auffällig ist nur die hohe Offset-Spannung des Au-Gitter-Elektrodenpaares. Der hier verwendete Sensor ist nicht derselbe wie derjenige dessen Ergebnisse in Kapitel 7.2.1 auf S. 60 dargestellt werden. Hierbei war der Siebdruck der RE fehlerhaft, sodass sich ein deutlich (auch optisch zu erkennender) Unterschied der Topologie der Au-Gitter-WE und -

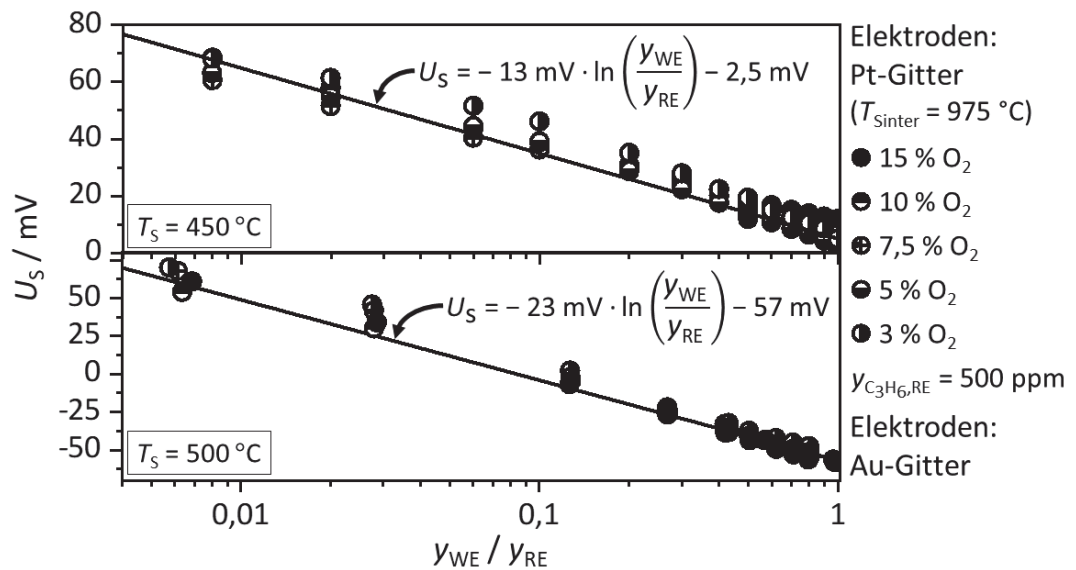


Abbildung E.1: Sensorsignal unter Verwendung einer Pt- sowie Au-Gitter-Elektrode über dem logarithmierten Verhältnis der Stoffmengenanteile für verschiedene Sauerstoffanteile bei jeweils konstantem Referenz-Stoffmengenanteil von 500 ppm. Die Annäherung ist mit der herkömmlich verwendeten Mischpotential-Theorie (3.29) berechnet.

RE ergibt. Die hohe Offset-Spannung ist demnach anhand der Erklärungen in Kapitel 7.3.2 auf S. 65 plausibel. Dennoch entspricht die Steigung der Modellgeraden von -23 mV derjenigen wie sie in Abbildung 7.4 auf S. 60 für einen Sensor mit der gleichen Au-Gitter-Elektrodenpaarung gültig ist. Hierbei wird die Reproduzierbarkeit des Systems bestätigt.

F Modell-Parameter

Zur Berechnung des FEM-Modells zur Auslegung des Sensorbauteils und des PEEK-Gehäuses sowie der Nachbildung des Sensorverhaltens sind etliche Konstanten, Variablen und Funktionen nötig. In der nachfolgenden Tabelle sind die Modellparameter, ihre Bedeutung, der zugehörige Zahlenwert bzw. die zugehörige Funktion und die Quelle angegebenen. Die Quelle unterscheidet aus Messungen bestimmte Werte (M*) oder der Literatur entnommenen Zahlenwerte. Oftmals werden dann Mittelwerte über dem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 500 °C verwendet.

Tabelle F.1: Parameter zur Auslegung des Sensorbauteils und -gehäuse

Parameter	Beschreibung	Wert oder Funktion	Einheit	Quelle
c_p	Al_2O_3	880		[215]
	FKM	2000		[216]
	Luft	$1070,3 - 0,564\text{ T/K} + 0,001507\text{ (T/K)}^2$		[217, S.
		$-1,102 \cdot 10^{-6}\text{ (T/K)}^3 - 1,4 \cdot 10^{-8}\text{ (T/K)}^2$	J / (kg·K)	23]
	PEEK	2160		[218]
	Pt	133		[219]
	YSZ	567		[220]

E_{modul}	Elastizitätsmodul von	Al ₂ O ₃	$4 \cdot 10^{11}$		[215]
		Pt	$1,5 \cdot 10^{11}$	Pa	[221]
		YSZ	$2 \cdot 10^{11}$		[131]
h	Wärmetransport-Koeffizient für die	Ränder der PEEK-Gehäuse	7,2	W / (m ² ·K)	[211]
		Ränder der Sensoroberflächen	10		M*
K_P	Proportional-Konstante des PD-Reglers		$5 \cdot 10^{-3}$	V / K	M*
r_a	Radius der Sensorscheibe		21	mm	M*
r_i	Innerer Radius bzw. Heizerradius		6	mm	M*
T_D	Vorhaltezeit des PD-Reglers		$1 \cdot 10^{-3}$	s	M*
α_{CTE}	Wärmeausdehnungs-koeffizient von	Al ₂ O ₃	7,5	ppm / K	[215]
		Pt	9		[222]
		YSZ	11		[223]
η	Dynamische Viskosität von Luft		$-0,03287 \cdot 10^5 + 0,77996 \cdot 10^7 T/K$ $-0,48801 \cdot 10^{10} (T/K)^2$		Pa·s [217, S. 31]
λ	Wärmeleitfähigkeit von	Al ₂ O ₃	$50,97 \cdot \exp(-T / 220,27 \text{ K}) + 7,79$	W / (m·K)	[224]
		FKM	0,31		[225]
		Luft	$-0,37 \cdot 10^3 + 0,103 \cdot 10^3 T/K$ $-0,04657 \cdot 10^6 (T/K)^2$		[217, S. 39]
		PEEK	0,25		[226]
		Pt	71,6		[227]
		YSZ	2,857		[125]
ν	Querkontraktionszahl von	Al ₂ O ₃	0,237		[215]
		Pt	0,4		[221]
		YSZ	0,3		[228]
ρ_i	Dichte von	Al ₂ O ₃	3984	kg / m ³	[215]
		FKM	1850		[229]
		Luft	$p \cdot 0,02897 / (8,3145 \cdot T)$		[230]
		PEEK	1,3		[231]
		Pt	21450		[222]
		YSZ	5960		[165]

Tabelle F.2: Parameter zur Modellierung des Verhaltens eines Mischpotential-Sensors

Parameter	Beschreibung	Wert oder Funktion		Einheit	Quelle
a	Temperatur-Koeffizient für Pt		$3,90802 \cdot 10^{-3}$	1 / K	M*
A_{spez}	Aktive, spezifische Oberfläche pro Volumeneinheit	Gitter	$8,1695 \cdot 10^5$	m^2 / m^3	M*
		Vollkreis	$1,6467 \cdot 10^6$		
b	Temperatur-Koeffizient für Pt		$5,802 \cdot 10^{-7}$	1 / K ²	M*
d_i	Kollisionsdurchmesser für N ₂ und	C ₃ H ₆	4,807	Å	[232, S. 1–2]
		CO	3,690		
		H ₂	2,827		
		NO	3,798		[233]
		NO ₂	3,765		
		O ₂	3,467		[232, S. 2]
d_E	Gesamt-Schichtdicke der Elektrode für	Gitter	$\{4 \dots 10\} \cdot 10^{-6}$	m	M*
		Vollkreis	$\{10 \dots 25\} \cdot 10^{-6}$		
d_{TPB}	Schichtdicke der Grenzschicht Pt + YSZ		$1 \cdot 10^{-6}$	m	M*

d_{YSZ}	Schichtdicke des Elektrolyten		$1 \cdot 10^{-3}$	m	M*
$E_{0,i}$	Gleichgewichtspotential	C ₃ H ₆	- 0,175	V	M*
		CO	- 0,150		
		H ₂	- 0,140		
		NO	-0,130		
		NO ₂	0,170		
$E_{\text{NO}_x}^0$	Standard-Potential	$-3,737 \cdot 10^{-8} \cdot \exp[7,77 \cdot 10^4 \text{ J/mol} / (R \cdot T)]$		V	M*
$E_{A,bi}$	Aktivierungsenergie der Rückreaktion der NO _x -Konversion (11.7)	1	$1,069 \cdot 10^5$	J / mol	[197]
		2	$8,000 \cdot 10^4$		
		3	$4,490 \cdot 10^4$		
		4	$9,790 \cdot 10^4$		
		5	$2,064 \cdot 10^5$		
		6	0		
$E_{A,i}$	Aktivierungsenergie der Ladungsträgeraustausch-Reaktion von	C ₃ H ₆	$1,4070 \cdot 10^5$	J / mol	M*
		NO	$1,1425 \cdot 10^5$		
		NO ₂	$1,1228 \cdot 10^5$		
		NO _x	$8,8400 \cdot 10^4$		
		O ₂	$1,0591 \cdot 10^5$		
$E_{A,f}$	Aktivierungsenergie der Propen-Gasphasenreaktion (7.1)		$2 \cdot 10^4$	J / mol	M*
$E_{A,fi}$	Aktivierungsenergie der Hinreaktion der NO _x -Konversion (11.7)	1	0	J / mol	[197]
		2	0		
		3	$1,010 \cdot 10^5$		
		4	$4,490 \cdot 10^4$		
		5	$8,000 \cdot 10^4$		
		6	$1,057 \cdot 10^5$		
F	Faraday-Konstante		96485	C / mol	[171]
$k_{0,f}$	Präexponentieller Faktor der Propen-Gasphasenreaktion (7.1)		$2 \cdot 10^7$	mol / (m ³ ·s)	M*
$k_{0,i}$	Präexponentieller Faktor der Ladungsträgeraustausch-Reaktion von	C ₃ H ₆	$1,5460 \cdot 10^{-1}$	mol / s	M*
		NO	$1,6126 \cdot 10^{-3}$		
		NO ₂	$1,1176 \cdot 10^{-3}$		
		NO _x	$4,8640 \cdot 10^{-5}$		
		O ₂	$2,1891 \cdot 10^{-5}$		
k_B	Boltzmann-Konstante		$1,3806 \cdot 10^{-23}$	J / K	[171, S. 111]
k_{bi}	Präexponentieller Faktor der Rückreaktion der NO _x -Konversion (11.7)	1	$1,27 \cdot 10^{16}$		[197]
		2	$1,74 \cdot 10^{13}$		
		3	$2,50 \cdot 10^{14}$		
		4	$5,70 \cdot 10^{14}$		
		5	$4,94 \cdot 10^{18}$		
		6	0		
k_{fi}	Präexponentieller Faktor der Hinreaktion der NO _x -Konversion (11.7)	1	$7,50 \cdot 10^9$		[197]
		2	$1,41 \cdot 10^5$		
		3	$4,50 \cdot 10^{14}$		
		4	$8,00 \cdot 10^9$		
		5	$4,94 \cdot 10^{18}$		
		6	$8,3370 \cdot 10^{-5}$		
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Ladungsträgeraustausch-Reaktion von bei 500 °C	CO	$4,6880 \cdot 10^{-12}$	mol / s	M*
		H ₂	$1,4219 \cdot 10^{-11}$		
K_J	Jovanović-Isotherme für	C ₃ H ₆	$1,3 \cdot 10^4$		M*
		NO ₂	$9 \cdot 10^2$		

K_L	Langmuir-Isotherme für	C ₃ H ₆ NO ₂	$3 \cdot 10^4$ $2 \cdot 10^3$		M*
M_i	Molare Masse von	C ₃ H ₆ CO H ₂ N ₂ NO NO ₂ O ₂	42,08 28,01 2,01 28,01 30,01 46,01 32,00	g / mol	[232, S. 15– 19] [233] [232]
n_i	Anzahl übertragender Ladungsträger	C ₃ H ₆ CO H ₂ NO NO ₂ O ₂	1 1 1 1 1 2		M*
p	Absoluter Druck		$1,0133 \cdot 10^5$	Pa	M*
R	Universelle Gaskonstante		$8,314 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$	[171, S. 111]	
R_{mess}	Messwiderstand		$1 \cdot 10^{12}$	Ω	M*
S_E	Elektrodenfläche von	Gitter Vollkreis	$6,2344 \cdot 10^{-6}$ $1,2566 \cdot 10^{-5}$	m ²	M*
T_0	Referenztemperatur		273,15	K	M*
Z_i	Exponent zur Berechnung der Austauschstromdichte gemäß (10.10) bei 500 °C für	C ₃ H ₆ CO H ₂ NO NO ₂ O ₂	0,75 0,7 0,9 0,1 0,375 0,5		M*
$\alpha_{i,A}$	Durchtrittskoeffizient von	C ₃ H ₆ CO H ₂ NO NO ₂ O ₂	- 0,9476+0,0022 1/K·T 0,7 0,9 0,5 0,3191 0,5339		M*
ΔE_0	Differenz der Gleichgewichtspotentiale an RE und WE für	Gitter Vollkreis	$5 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-3}$	V	M*
ε_p / τ	Quotient der Porosität und Tortuosität der Pt-Elektrode mit einer Sintertemperatur von	975 °C 1200 °C	0,1 0,0267		M*
ε_l	Volumenanteil des Elektrolyten		0,1 ... 0,2		M*
ε_s	Volumenanteil der Elektrode		$1 - \varepsilon_l$		M*
ϵ_i / k_B	Quotient der charakteristischen Energie und der Boltzmann-Konstante für	C ₃ H ₆ CO H ₂ N ₂ NO NO ₂ O ₂	248,9 91,7 59,7 71,4 116,7 210 106,7	[232, S. 15–19] [233] [232, S. 19]	

ρ_0	Spezifischer Widerstand von Pt	$2 \cdot 10^{-6}$	$\Omega \cdot m$	M^*
ρ_i	Dichte bei 1 bar und Raumtemperatur von	C_3H_6	1,171	[234, S. 502]
		CO	1,145	
		H_2	0,082	[99, S. 8–119]
		N_2	1,145	kg / m ³
		NO	1,226	[99, S. 4–73]
		NO ₂	1,880	
		O ₂	1,308	[99, S. 8–119]
σ_l	Leitfähigkeit des Elektrolyten	$5,5 \cdot 10^{-6} \cdot \exp[-1,1 \text{ eV} / (k_B \cdot T)]$	S / m	M^*

G Reaktionsschritte der NO_x-Konversion an Platin

Die in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsschritte zur Beschreibung des NO/NO₂-Gleichgewichts (11.7) an den Pt-Elektroden werden anhand der von Bathia et al. [197] vorgeschlagenen Modellvorstellung gewählt. In der folgenden Tabelle sind daher die Reaktionen entsprechend des gewählten Index aufgelistet:

Tabelle G.1: Reaktionsschritte der NO/NO₂-Reaktion an Platin laut [197].

Reaktionsschritt/Index	Reaktionsgleichung
1	$NO_{(gas)} + Pt \rightleftharpoons NO_{(ads)}$
2	$O_{2(gas)} + Pt \rightleftharpoons O_{2(ads)}$
3	$NO_{(gas)} + O_{(ads)} \rightleftharpoons NO_{2(ads)} + Pt$
4	$NO_{2(gas)} + Pt \rightleftharpoons NO_{2(ads)}$
5	$O_{2(ads)} + Pt \rightleftharpoons 2 O_{(ads)}$

Die Reaktionen 1, 2 und 4 beschreiben die Adsorption eines NO-, O₂- bzw. NO₂-Moleküls aus der Gasphase an einen noch verfügbaren Oberflächenplatz des Pt. Dieser Platz steht dann nicht mehr für andere Moleküle zur Adsorption zur Verfügung und wird daher „verbraucht“ und ein adsorbiertes Molekül (Index „ads“) wird gebildet. Adsorbiertes NO_(ads) und O_{2(ads)} können zu adsorbierten NO_{2(ads)} reagieren, wobei ein Pt-Reaktionsplatz frei wird (siehe Reaktion 3). Da in [197] davon ausgegangen wird, dass die Sauerstoff-Adsorption die Reaktionsrate aller Schritte limitiert wird zusätzlich die O₂-Dissoziation mittels Reaktion 5 implementiert.

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
A	Index für anodische (engl. anodic) Anteile bzw. Aktivierung
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Au	Gold
b	Index für freie Gasspezies (engl. bulk)
C	Index für kathodische (engl. cathodic) Anteile
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
C ₃ H ₆	Propen
C ₃ H ₈	Propan
e ⁻	Elektron
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FEM	Finite-Elemente-Methode
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FKM	Fluorkautschuk
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HC	Kohlenwasserstoffe (engl. hydrocarbons)
HTCC	Hochtemperatur-Mehrlagenkeramik (engl. high temperature co-fired ceramics)
l	Liter bzw. Index für Elektrolyt (da oft in flüssigem Zustand vorliegend engl. liquid)
LSM	Laser-Scanning-Mikroskop
MFC	Massendurchflussregler (engl. mass flow controller)
min	Minute(n)
NH	Normalspannungshypothese

NiO	Nickeloxid
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickstoffoxide (NO + NO ₂)
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
O _O ^x	Oxidion
OBD	On-Board Diagnose
Ox	Oxidierter Spezies
ppm	10 ⁻⁶ , Millionstel (engl. parts per million)
PEEK	Polyetheretherketon
PID	Proportional-Integral-Differential (engl. proportional-integral-derivative)
Pt	Platin
RE	Referenzelektrode
Red	Reduzierter Spezies
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Sekunde bzw. Index für Feststoffe (engl. solid)
SCR	Selektive katalytische Reduktion (engl. selective catalytic reduction)
TPB	Dreiphasengrenze (engl. triple phase boundary)
V _O ^{••}	Sauerstoff-Leerstelle
WE	Arbeitselektrode (engl. working electrode)
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid
ZnCr ₂ O ₄	Zinkchromit

Symbol	Einheit	Bedeutung
<i>a</i>	1 / K	Konstante zur Berechnung der Leitfähigkeit von Pt
<i>A_i</i>	1 / s	Geschwindigkeitskonstante
<i>A_{spez}</i>	m ² / m ³	Aktive, spezifische Oberfläche pro Volumeneinheit
<i>b</i>	1 / K ²	Konstante zur Berechnung der Leitfähigkeit von Pt
<i>B_{1..5}</i>	V	Konstanten zur Mischpotential-Berechnung
<i>c</i>	mol/m ³	Stoffmengenkonzentration
<i>c_p</i>	J / (kg·K)	Wärmekapazität
<i>d</i>	Å, m	Durchmesser, Dicke

D	m^2 / s	Diffusionskoeffizient
E	V	Elektrodenpotential
E_0	V	Gleichgewichts-Elektrodenpotential
E_A	J / mol	Aktivierungsenergie
E_m	V	Mischpotential
E_{modul}	Pa	Elastizitätsmodul
F	C / mol	Faraday-Konstante
G	J / mol	Freie Gibbs'sche Enthalpie
h	W / ($\text{m}^2 \cdot \text{K}$)	Wärmetransportkoeffizient
i	1	Index der jeweiligen Gaskomponente bzw. Materialien
j	A / m^2	Stromdichte
k	1/s	Reaktionskonstante
k_0	1/s	Prä-exponentieller Faktor in Arrhenius-Gleichung
k_B	J / K	Boltzmann-Konstante
K_J	1	Jovanovic-Konstante
K_L	1	Langmuir-Konstante
K_P	V / K	Proportional-Konstante des PID-Reglers
M	g / mol	Molare Masse
\vec{n}	1	Flächennormale
n_i	1	Anzahl übertragener Elektronen der i -ten Reaktion
p	Pa	Druck
r_a	mm	Äußerer Radius
r_i	mm	Innere Radius
R	J / ($\text{mol} \cdot \text{K}$)	Universelle Gaskonstante
R_i	mol / ($\text{s} \cdot \text{m}^3$)	Bildungsgeschwindigkeit
R_{mess}	Ω	Widerstand zur Spannungsmessung
S	m^2	Fläche (engl. surface)
T	K	Temperatur
T_D	s	Integrationszeit des PID-Reglers
T_S	K	Sensortemperatur
T_{Sinter}	K	Sintertemperatur
\vec{u}	m / s	Geschwindigkeitsfeld
U_H	V	Heizerspannung
U_S	V	Sensorsignal
U_{off}	V	Offset-Spannung

v	$\text{mol} / (\text{s} \cdot \text{m}^3)$	Reaktionsgeschwindigkeit
w	1	Index für die jeweilige Reaktion
x	m	Ortskoordinate
y	1, %, ppm	Stoffmengenanteil
Z	1	Gaskonzentrations-Exponent
\underline{Z}	Ω	Komplexe Impedanz, Wechselstromwiderstand
α	1	Durchtrittsfaktor
α_{CTE}	ppm / K	Wärmeausdehnungskoeffizient (engl. coefficient of thermal expansion)
$\delta\Omega$	m^2	Flächenelement einer Randbedingung
ε_p	1	Porosität der Elektrode
ε_l	1	Volumenanteil des Elektrolyten
ϵ_i	K	Charakteristische Energie
η	Pa·s	Dynamische Viskosität
θ	1	Besetzung der Reaktionsplätze der Elektrode
λ	$\text{W} / (\text{m} \cdot \text{K})$	Wärmeleitfähigkeit
ν	1	Querkontraktionszahl
$\nu_{i,w}$	1	Stöchiometrie-Koeffizient
ξ	1	Katalysator-Umsatz
ρ_0	$\Omega \cdot \text{m}$	Spezifische elektrische Widerstand
ρ_i	kg / m^3	Dichte
σ_l	S / m	Leitfähigkeit des Elektrolyten
σ_{NH}	Pa	Vergleichsspannung nach Normalspannungshypothese
σ_s	S / m	Leitfähigkeit der Elektrode
τ	1	Tortuosität der Elektrode
φ_l	V	inneres Elektrolytpotential
φ_s	V	inneres Elektrodenpotential
Ω	1	Kollisionsintegral

Literaturverzeichnis

- [1] R. Bolwerk, H. Kruber: Die TA Luft 2002: Handbuch für Genehmigungsverfahren, Überwachung und Betrieb von Anlagen in der Praxis, Kohlhammer, Stuttgart (2004)
- [2] Verordnung zur Einführung der Verordnung über mittelgroße Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen sowie zur Änderung der Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen, 44. BImSchV, 30.08.2018 - Drucksache 19/4080 [online]. [Zugriff am: 17.12.2018] Verfügbar unter: <http://dip21.bundestag.de/dip21/btd/19/040/1904080.pdf>
- [3] N. Suritsch: Die Novellierung der TA Luft, *Technische Sicherheit*, **11-12**, 36–39 (2016)
- [4] Y. Chen, J. Borken-Kleefeld: Real-driving emissions from cars and light commercial vehicles – Results from 13 years remote sensing at Zurich/CH, *Atmospheric Environment*, **88**, 157–164 (2014), doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.01.040
- [5] G. Fontaras, V. Franco, P. Dilara, G. Martini, U. Manfredi: Development and review of Euro 5 passenger car emission factors based on experimental results over various driving cycles, *Science of the Total Environment*, **468-469**, 1034–1042 (2014), doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.043
- [6] J. Hipp, C. Beidl, H.-D. Noack, U. Göbel, I. Grissted: The Diesel in the focus of urban air quality – Exhaust concepts to fulfill RDE, Published in: M. Bargende, H.-C. Reuss, J. Wiedemann (Hrsg.), *17. Internationales Stuttgarter Symposium*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden (2017), S. 1203–1216, ISBN 978-3-658-16987-9, doi: 10.1007/978-3-658-16988-6_91
- [7] U. Alkemade, B. Schumann: Engines and exhaust after treatment systems for future automotive applications, *Solid State Ionics*, **177**, 2291–2296 (2006), doi: 10.1016/j.ssi.2006.05.051
- [8] O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt: Exhaust Gas Aftertreatment in Mobile Systems: Status, Challenges, and Perspectives, *Chemie Ingenieur Technik*, **85**, 595–617 (2013), doi: 10.1002/cite.201200188
- [9] M. Rexeis, S. Hausberger: Trend of vehicle emission levels until 2020 – Prognosis based on current vehicle measurements and future emission legislation, *Atmospheric Environment*, **43**, 4689–4698 (2009), doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.034
- [10] S. Imtenan, M. Varman, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, H. Sajjad, M.I. Arbab, I.M. Rizwanul Fattah: Impact of low temperature combustion attaining strategies on diesel engine emissions for diesel and biodiesels: A review, *Energy Conversion and Management*, **80**, 329–356 (2014), doi: 10.1016/j.enconman.2014.01.020
- [11] A.K. Agarwal, A.P. Singh, R.K. Maurya: Evolution, challenges and path forward for low temperature combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, **61**, 1–56 (2017), doi: 10.1016/j.pecs.2017.02.001

- [12] I. Lefort, J.M. Herreros, A. Tsolakis: Reduction of low temperature engine pollutants by understanding the exhaust species interactions in a diesel oxidation catalyst, *Environmental Science & Technology*, **48**, 2361–2367 (2014), doi: 10.1021/es4051499
- [13] Posada, F.; Bandivadekar, A.: Global Overview of On-board Diagnostics (OBD) Systems for Heavy-duty Vehicles. The International Council on Clean Transportation (ICCT); 2015 [online]. [Zugriff am: 09.06.2017] Verfügbar unter: http://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_Overview_OBD-HDVs_20150209.pdf
- [14] D.N. Tsinoglou, G.C. Koltsakis, Z.C. Samaras: Evaluation of On-Board Diagnosis Methods for Three-Way Catalytic Converters, *Environmental Science & Technology*, **36**, 5270–5278 (2002), doi: 10.1021/es010269y
- [15] M. van Nieuwstadt, D. Upadhyay, F. Yuan: Diagnostics for Diesel Oxidation Catalysts, *SAE Technical Paper*, **2005-01-3602** (2005), doi: 10.4271/2005-01-3602
- [16] M.J. van Nieuwstadt, D.F. Trudell: Diagnostics for Diesel Particulate Filters, *SAE Technical Paper*, **2004-01-1422** (2004), doi: 10.4271/2004-01-1422
- [17] A. Frobert, S. Raux, Y. Creff, E. Jeudy: About Cross-Sensitivities of NO_x Sensors in SCR Operation, *SAE Technical Paper*, **2013-01-1512** (2013), doi: 10.4271/2013-01-1512
- [18] R. Moos: A Brief Overview on Automotive Exhaust Gas Sensors Based on Electroceramics, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2**, 401–413 (2005), doi: 10.1111/j.1744-7402.2005.02041.x
- [19] C.O. Park, J.W. Fergus, N. Miura, J. Park, A. Choi: Solid-state electrochemical gas sensors, *Ionics*, **15**, 261–284 (2009), doi: 10.1007/s11581-008-0300-6
- [20] U. Guth, W. Vonau, J. Zosel: Recent developments in electrochemical sensor application and technology—a review, *Measurement Science and Technology*, **20**, 1–14 (2009), doi: 10.1088/0957-0233/20/4/042002
- [21] J. Riegel: Exhaust gas sensors for automotive emission control, *Solid State Ionics*, **152-153**, 783–800 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00329-6
- [22] N. Yamazoe: Toward innovations of gas sensor technology, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **108**, 2–14 (2005), doi: 10.1016/j.snb.2004.12.075
- [23] G. Wiegleb: Industrielle Gassensorik: Messverfahren - Signalverarbeitung - Anwendungstechnik - Prüfkriterien, expert, Renningen-Malmsheim (2001), S. 10
- [24] H. Schaumburg: Sensoranwendungen, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1995), doi: 10.1007/978-3-322-96721-3, S. 334
- [25] W. Weppner: Solid-state electrochemical gas sensors, *Sensors and Actuators*, **12**, 107–119 (1987), doi: 10.1016/0250-6874(87)85010-2
- [26] M. Fleischer, B. Ostrick, R. Pohle, E. Simon, H. Meixner, C. Bilger, F. Daeche: Low-power gas sensors based on work-function measurement in low-cost hybrid flip-chip technology, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **80**, 169–173 (2001), doi: 10.1016/S0924-4247(01)00674-4
- [27] J. Hodgkinson, R.P. Tatam: Optical gas sensing: a review, *Measurement Science and Technology*, **24**, 12004 (2013), doi: 10.1088/0957-0233/24/1/012004
- [28] T. Tille: Automobil-Sensorik: Ausgewählte Sensorprinzipien und deren automobile Anwendung, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg (2016), S. 98
- [29] S. Wiegärtner, G. Hagen, J. Kita, W. Reitmeier, M. Hien, P. Grass, R. Moos: Thermoelectric hydrocarbon sensor in thick-film technology for on-board-diagnostics of a diesel oxidation catalyst, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **214**, 234–240 (2015), doi: 10.1016/j.snb.2015.02.083

- [30] M.-C. Wu, A.L. Micheli: Calorimetric hydrocarbon sensor for automotive exhaust applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **100**, 291–297 (2004), doi: 10.1016/j.snb.2003.11.010
- [31] N.-H. Park, T. Akamatsu, T. Itoh, N. Izu, W. Shin: Calorimetric thermoelectric gas sensor for the detection of hydrogen, methane and mixed gases, *Sensors*, **14**, 8350–8362 (2014), doi: 10.3390/s140508350
- [32] T. Ishihara, S. Matsubara: Capacitive Type Gas Sensors, *Journal of Electroceramics*, **2**, 215–228 (1998), doi: 10.1023/A:1009970405804
- [33] G. Hagen, A. Dubbe, G. Fischerauer, R. Moos: Thick-film impedance based hydrocarbon detection based on chromium(III) oxide/zeolite interfaces, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **118**, 73–77 (2006), doi: 10.1016/j.snb.2006.04.005
- [34] N. Barsan, D. Koziej, Weimar U.: Metal oxide-based gas sensor research: How to?, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **121**, 18–35 (2007), doi: 10.1016/j.snb.2006.09.047
- [35] N. Kato, K. Nakagaki, N. Ina: Thick Film ZrO₂ NO_x Sensor for the Measurement of Low NO_x Concentration, *SAE Technical Paper*, **980170** (1998), doi: 10.4271/980170
- [36] J.R. Stetter, J. Li: Amperometric Gas Sensors—A Review, *Chemical reviews*, **108**, 352–366 (2008), doi: 10.1021/cr0681039
- [37] S.I. Somov, G. Reinhardt, U. Guth, W. Göpel: Tubular amperometric high-temperature sensors: simultaneous determination of oxygen, nitrogen oxides and combustible components, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **65**, 68–69 (2000), doi: 10.1016/S0925-4005(99)00341-X
- [38] C.O. Park, S.A. Akbar, W. Weppner: Ceramic electrolytes and electrochemical sensors, *Journal of Materials Science*, **38**, 4639–4660 (2003), doi: 10.1023/A:1027454414224
- [39] U. Guth: Gas Sensors, Published in: A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (Hrsg.), *Electrochemical Dictionary*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008), S. 293–299, doi: 10.1007/978-3-340-74598-3
- [40] N. Miura, T. Sato, S.A. Anggraini, H. Ikeda, S. Zhuikov: A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors, *Ionics*, **20**, 901–925 (2014), doi: 10.1007/s11581-014-1140-1
- [41] P.K. Sekhar, E.L. Brosha, R. Mukundan, W. Li, M.A. Nelson, P. Palanisamy, F.H. Garzon: Application of commercial automotive sensor manufacturing methods for NO_x/NH₃ mixed potential sensors for on-board emissions control, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **144**, 112–119 (2010), doi: 10.1016/j.snb.2009.10.045
- [42] E. Brosha, R. Mukundan, D.R. Brown, F.H. Garzon, J.H. Visser: Development of ceramic mixed potential sensors for automotive applications, *Solid State Ionics*, **148**, 61–69 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00103-0
- [43] A. Morata, Viricelle J.-P., A. Tarancón, G. Dezanneau, C. Pijolat, F. Peiro, J.R. Morante: Development and characterisation of a screen-printed mixed potential gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical* (2007), doi: 10.1016/j.snb.2007.09.086
- [44] P. Elumalai, V.V. Plashnitsa, T. Ueda, N. Miura: Sensing characteristics of mixed-potential-type zirconia-based sensor using laminated-oxide sensing electrode, *Electrochemistry Communications*, **10**, 745–748 (2008), doi: 10.1016/j.elecom.2008.02.028
- [45] J.W. Fergus: Solid electrolyte based sensors for the measurement of CO and hydrocarbon gases, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **122**, 683–693 (2007), doi: 10.1016/j.snb.2006.06.024
- [46] J. Park, B.Y. Yoon, C.O. Park, W.-J. Lee, C.B. Lee: Sensing behavior and mechanism of mixed potential NO_x sensors using NiO, NiO(+YSZ) and CuO oxide electrodes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **135**, 516–523 (2009), doi: 10.1016/j.snb.2008.10.006

- [47] W.J. Fleming: Physical Principles Governing Nonideal Behavior of the Zirconia Oxygen Sensor, *Journal of The Electrochemical Society*, **124**, 21–28 (1977), doi: 10.1149/1.2133235
- [48] H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo: Carbon monoxide gas sensor made of stabilized zirconia, *Solid State Ionics*, **1**, 319–326 (1980), doi: 10.1016/0167-2738(80)90012-0
- [49] N. Miura, Y. Yan, G. Lu, N. Yamazoe: Sensing characteristics and mechanisms of hydrogen sulfide sensor using stabilized zirconia and oxide sensing electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **34**, 367–372 (1996), doi: 10.1016/S0925-4005(96)01828-X
- [50] F.H. Garzon, R. Mukundan, E. Brosha: Solid-state mixed potential gas sensors: theory, experiments and challenges, *Solid State Ionics*, **136–137**, 633–638 (2000), doi: 10.1016/S0167-2738(00)00348-9
- [51] U. Guth, J. Zosel: Electrochemical solid electrolyte gas sensors — hydrocarbon and NO_x analysis in exhaust gases, *Ionics*, **10**, 366–377 (2004), doi: 10.1007/BF02377996
- [52] J.W. Fergus: Sensing mechanism of non-equilibrium solid-electrolyte-based chemical sensors, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**, 971–984 (2011), doi: 10.1007/s10008-010-1046-4
- [53] P. Elumalai, V.V. Plashnitsa, T. Ueda, M. Hasei, N. Miura: Dependence of NO₂ sensitivity on thickness of oxide-sensing electrodes for mixed-potential-type sensor using stabilized zirconia, *Ionics*, **12**, 331–337 (2007), doi: 10.1007/s11581-006-0063-x
- [54] I. Lee, B. Jung, J. Park, C. Lee, J. Hwang, C.O. Park: Mixed potential NH₃ sensor with LaCoO₃ reference electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **176**, 966–970 (2013), doi: 10.1016/j.snb.2012.09.009
- [55] G. Lu, N. Miura, N. Yamazoe: Stabilized zirconia-based sensors using WO₃ electrode for detection of NO or NO₂, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **65**, 125–127 (2000), doi: 10.1016/S0925-4005(99)00398-6
- [56] D. Westphal, S. Jakobs, U. Guth: Gold-composite electrodes for hydrocarbon sensors based on YSZ solid electrolyte, *Ionics*, **7**, 182–186 (2001), doi: 10.1007/BF02419226
- [57] G. Lu, N. Miura, N. Yamazoe: Mixed Potential Hydrogen Sensor Combining Oxide Ion Conductor with Oxide Electrode, *Journal of The Electrochemical Society*, **143**, L154–L155 (1996), doi: 10.1149/1.1836959
- [58] J. Zosel, G. Schiffel, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Sasum, V. Vashook, U. Guth: Electrode materials for potentiometric hydrogen sensors, *Solid State Ionics*, **177**, 2301–2304 (2006), doi: 10.1016/j.ssi.2006.01.004
- [59] Y. Li, X. Li, Z. Tang, Z. Tang, J. Yu, J. Wang: Hydrogen sensing of the mixed-potential-type MnWO₄/YSZ/Pt sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **206**, 176–180 (2015), doi: 10.1016/j.snb.2014.09.055
- [60] G. Lu, N. Miura, N. Yamazoe: High-temperature sensors for NO and NO₂ based on stabilized zirconia and spinel-type oxide electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, **7**, 1445–1449 (1997), doi: 10.1039/A701708A
- [61] N. Miura, J. Wang, M. Nakatou, P. Elumalai, S. Zhuiykov, M. Hasei: High-temperature operating characteristics of mixed-potential-type NO₂ sensor based on stabilized-zirconia tube and NiO sensing electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **114**, 903–909 (2006), doi: 10.1016/j.snb.2005.08.009
- [62] J.W. Fergus: Materials for high temperature electrochemical NO_x gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **121**, 652–663 (2007), doi: 10.1016/j.snb.2006.04.077

- [63] X. Liang, S. Yang, J. Li, H. Zhang, Q. Diao, W. Zhao, G. Lu: Mixed-potential-type zirconia-based NO₂ sensor with high-performance three-phase boundary, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **158**, 1–8 (2011), doi: 10.1016/j.snb.2011.02.051
- [64] N. Miura, M. Nakatou, S. Zhuiykov: Development of NO_x sensing devices based on YSZ and oxide electrode aiming for monitoring car exhausts, *Ceramics International*, **30**, 1135–1139 (2004), doi: 10.1016/j.ceramint.2003.12.014
- [65] G. Lu, Q. Diao, C. Yin, S. Yang, Y. Guan, X. Cheng, X. Liang: High Performance Mixed-Potential Type NO_x Sensor Based On Stabilized Zirconia and Oxide Electrode, *Solid State Ionics*, **262**, 292–297 (2014), doi: 10.1016/j.ssi.2014.01.037
- [66] T. Ueda, M. Sakai, K. Kamada, T. Hyodo, Y. Shimizu: Effects of composition and structure of sensing electrode on NO₂ sensing properties of mixed potential-type YSZ-based gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **237**, 247–255 (2016), doi: 10.1016/j.snb.2016.06.103
- [67] R. You, T. Wang, H. Yu, J. Wang, G. Lu, F. Liu, T. Cui: Mixed-potential-type NO₂ sensors based on stabilized zirconia and CeO₂-B₂O₃ (B = Fe, Cr) binary nanocomposites sensing electrodes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **266**, 793–804 (2018), doi: 10.1016/j.snb.2018.03.140
- [68] R. Mukundan, E. L. Brosha, D. R. Brown, and F. H. Garzon: A Mixed-Potential Sensor Based on a Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} Electrolyte and Platinum and Gold Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **147**, 1583–1588 (2000), doi: 10.1149/1.1393398
- [69] F. Sun, X. Li, L. Liu, J. Wang: Novel Zn-M-O (M = Sn, Co) sensing electrodes for selective mixed potential CO/C₃H₈ sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **184**, 220–227 (2013), doi: 10.1016/j.snb.2013.04.002
- [70] H. Okamoto, H. Obayashi, T. Kudo: Non-ideal emf behavior of zirconia oxygen sensors, *Solid State Ionics*, **3-4**, 453–456 (1981), doi: 10.1016/0167-2738(81)90131-4
- [71] P. Elumalai, V.V. Plashnitsa, Y. Fujio, N. Miura: Highly sensitive and selective stabilized zirconia-based mixed-potential-type propene sensor using NiO/Au composite sensing-electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **144**, 215–219 (2010), doi: 10.1016/j.snb.2009.10.063
- [72] Y. Fujio, T. Sato, N. Miura: Sensing performance of zirconia-based gas sensor using titania sensing-electrode added with palladium, *Solid State Ionics*, **262**, 266–269 (2014), doi: 10.1016/j.ssi.2013.08.028
- [73] F. Toldra-Reig, J.M. Serra: Development of Potentiometric Sensors for C₂H₄ Detection, *Sensors*, **18**, 2992 (2018), doi: 10.3390/s18092992
- [74] P.K. Sekhar, J. Kysar, E.L. Brosha, C.R. Kreller: Development and testing of an electrochemical methane sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **228**, 162–167 (2016), doi: 10.1016/j.snb.2015.12.100
- [75] D. Schönauer, T. Nieder, K. Wiesner, M. Fleischer, R. Moos: Investigation of the electrode effects in mixed potential type ammonia exhaust gas sensors, *Solid State Ionics*, **192**, 38–41 (2011), doi: 10.1016/j.ssi.2010.03.028
- [76] J. Tsitron, C.R. Kreller, P.K. Sekhar, R. Mukundan, F.H. Garzon, E.L. Brosha, A.V. Morozov: Bayesian decoding of the ammonia response of a zirconia-based mixed-potential sensor in the presence of hydrocarbon interference, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **192**, 283–293 (2014), doi: 10.1016/j.snb.2013.10.115
- [77] C. Wang, X. Li, F. Xia, H. Zhang, J. Xiao: Effect of V₂O₅-content on electrode catalytic layer morphology and mixed potential ammonia sensor performance, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **223**, 658–663 (2016), doi: 10.1016/j.snb.2015.09.145

- [78] J. Zhang, C. Zhang, J. Xia, Q. Li, D. Jiang, X. Zheng: Mixed-potential NH_3 sensor based on $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid electrolyte, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **249**, 76–82 (2017), doi: 10.1016/j.snb.2017.04.035
- [79] F. Liu, Y. Wang, B. Wang, X. Yang, Q. Wang, X. Liang, P. Sun, X. Chuai, Y. Wang, G. Lu: Stabilized zirconia-based mixed potential type sensors utilizing MnNb_2O_6 sensing electrode for detection of low-concentration SO_2 , *Sensors and Actuators B: Chemical*, **238**, 1024–1031 (2017), doi: 10.1016/j.snb.2016.07.145
- [80] X. Liang, T. Zhong, B. Quan, B. Wang, H. Guan: Solid-state potentiometric SO_2 sensor combining NASICON with V_2O_5 -doped TiO_2 electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **134**, 25–30 (2008), doi: 10.1016/j.snb.2008.04.003
- [81] A. Vogel, G. Baier, V. Schüle: Non-Nernstian potentiometric zirconia sensors, Screening of potential working electrode materials, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **15**, 147–150 (1993), doi: 10.1016/0925-4005(93)85041-8
- [82] N. Miura, T. Shiraishi, K. Shimano, N. Yamazoe: Mixed-potential-type propylene sensor based on stabilized zirconia and oxide electrode, *Electrochemistry Communications*, **2**, 77–80 (2000), doi: 10.1016/S1388-2481(99)00149-6
- [83] P. Elumalai, J. Wang, S. Zhuiykov, D. Terada, M. Hasei, N. Miura: Sensing Characteristics of YSZ-Based Mixed-Potential-Type Planar NO_x Sensors Using NiO Sensing Electrodes Sintered at Different Temperatures, *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, H95–H101 (2005), doi: 10.1149/1.1923707
- [84] L.P. Martin, Pham A.-Q., Glass R.S.: Electrochemical hydrogen sensor for safety monitoring, *Solid State Ionics*, **175**, 527–530 (2004), doi: 10.1016/j.ssi.2004.04.042
- [85] N. Miura, H. Kato, N. Yamazoe, T. Seiyama: An Improved Type Of Proton Conductor Sensor Sensitive to H_2 And CO At Room Temperature, *Chemistry Letters*, **12**, 1573–1576 (1983), doi: 10.1246/cl.1983.1573
- [86] D. Schönauer-Kamin, M. Fleischer, R. Moos: Half-cell potential analysis of an ammonia sensor with the electrochemical cell $\text{Au} \mid \text{YSZ} \mid \text{Au}, \text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$, *Sensors*, **13**, 4760–4780 (2013), doi: 10.3390/s130404760
- [87] S. Somov, G. Reinhardt, U. Guth, W. Göpel: Gas analysis with arrays of solid state electrochemical sensors, Implications to monitor HCs and NO_x in exhausts, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **36**, 409–418 (1996), doi: 10.1016/S0925-4005(97)80106-2
- [88] U. Javed, K.P. Ramaiyan, C.R. Kreller, E.L. Brosha, R. Mukundan, A.V. Morozov: Using sensor arrays to decode $\text{NO}_x/\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ gas mixtures for automotive exhaust monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **264**, 110–118 (2018), doi: 10.1016/j.snb.2018.02.069
- [89] F. Liu, J. He, Z. Yang, R. You, J. Wang, L. Zhao, Q. Wang, X. Liang, P. Sun, X. Yan; *et al.*: The mixed potential type gas sensor based on stabilized zirconia and molybdate MMoO_4 (M: Ni, Co and Zn) sensing electrode aiming at detecting triethylamine, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **267**, 430–437 (2018), doi: 10.1016/j.snb.2018.04.044
- [90] F. Liu, S. Li, J. He, J. Wang, R. You, Z. Yang, L. Zhao, P. Sun, X. Yan, X. Liang; *et al.*: Highly selective and stable mixed-potential type gas sensor based on stabilized zirconia and $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ sensing electrode for NH_3 detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **279**, 213–222 (2019), doi: 10.1016/j.snb.2018.09.024
- [91] E. Di Bartolomeo, M.L. Grilli, E. Traversa: Sensing Mechanism of Potentiometric Gas Sensors Based on Stabilized Zirconia with Oxide Electrodes, Is It Always Mixed Potential?, *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, H133 (2004), doi: 10.1149/1.1695387

- [92] L. Chevallier, E. Di Bartolomeo, M.L. Grilli, M. Mainas, B. White, E.D. Wachsman, E. Traversa: Non-Nernstian planar sensors based on YSZ with a Nb₂O₅ electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **129**, 591–598 (2008), doi: 10.1016/j.snb.2007.09.037
- [93] K.B. Oldham, J.C. Myland, A.M. Bond: Electrochemical science and technology: Fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, UK (2013)
- [94] T. Pajkossy: Faraday's law, Published in: A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (Hrsg.), *Electrochemical Dictionary*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008), S. 267
- [95] P.W. Atkins, J. de Paula: Physikalische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim (2012)
- [96] C.H. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005)
- [97] V.S. Bagockii: Fundamentals of electrochemistry, Wiley-Interscience, Hoboken, USA (2006), doi: 10.1002/047174199X
- [98] C. Lefrou, P. Fabry, J.-C. Poignet: Electrochemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2012), doi: 10.1007/978-3-642-30250-3
- [99] D.R. Lide (ed.): CRC handbook of chemistry and physics, CRC Press, Boca Raton, USA (2005)
- [100] Y. Tan: Heterogeneous electrode processes and localized corrosion, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA (2013), doi: 10.1002/9781118466360
- [101] G. Hagen, K. Burger, S. Wiegärtner, D. Schönauer-Kamin, R. Moos: A mixed potential based sensor that measures directly catalyst conversion—A novel approach for catalyst on-board diagnostics, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **217**, 158–164 (2015), doi: 10.1016/j.snb.2014.10.004
- [102] T. Ritter, G. Hagen, J. Kita, S. Wiegärtner, F. Schubert, R. Moos: Self-heated HTCC-based ceramic disc for mixed potential sensors and for direct conversion sensors for automotive catalysts, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **248**, 793–802 (2017), doi: 10.1016/j.snb.2016.11.079
- [103] T. Ritter, G. Hagen, J. Lattus, R. Moos: Solid state mixed-potential sensors as direct conversion sensors for automotive catalysts, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **255**, 3025–3032 (2018), doi: 10.1016/j.snb.2017.09.126
- [104] T. Ritter, J. Lattus, G. Hagen, R. Moos: Effect of the Heterogeneous Catalytic Activity of Electrodes for Mixed Potential Sensors, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, B795–B803 (2018), doi: 10.1149/2.0181816jes
- [105] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe: Progress in mixed-potential type devices based on solid electrolyte for sensing redox gases, *Solid State Ionics*, **136–137**, 533–542 (2000), doi: 10.1016/S0167-2738(00)00411-2
- [106] N. Miura, K. Akisada, J. Wang, S. Zhuiykov, T. Ono: Mixed-potential-type NO_x sensor based on YSZ and zinc oxide sensing electrode, *Ionics*, **10**, 1–9 (2004), doi: 10.1007/BF02410297
- [107] N. Miura, T. Raisen, G. Lu, N. Yamazoe: Highly selective CO sensor using stabilized zirconia and a couple of oxide electrodes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **47**, 84–91 (1998), doi: 10.1016/S0925-4005(98)00053-7
- [108] V.V. Plashnitsa, S.A. Anggraini, N. Miura: CO sensing characteristics of YSZ-based planar sensor using Rh-sensing electrode composed of tetrahedral sub-micron particles, *Electrochemistry Communications*, **13**, 444–446 (2011), doi: 10.1016/j.elecom.2011.02.016
- [109] H. Yamaura, K. Moriya, N. Miura, N. Yamazoe: Mechanism of sensitivity promotion in CO sensor using indium oxide and cobalt oxide, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **65**, 39–41 (2000), doi: 10.1016/S0925-4005(99)00456-6

- [110] Y. Fujio, V.V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura: Stabilization of sensing performance for mixed-potential-type zirconia-based hydrocarbon sensor, *Talanta*, **85**, 575–581 (2011), doi: 10.1016/j.talanta.2011.04.024
- [111] E. Billi, J.-P. Viricelle, L. Montanaro, C. Pijolat: Development of a protected gas sensor for exhaust automotive applications, *IEEE Sensors Journal*, **2**, 342–348 (2002), doi: 10.1109/JSEN.2002.804530
- [112] J. Zosel, D. Westphal, S. Jakobs, R. Müller, U. Guth: Au–oxide composites as HC-sensitive electrode material for mixed potential gas sensors, *Solid State Ionics*, **152–153**, 525–529 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(02)00355-7
- [113] J. Zosel, K. Ahlborn, R. Müller, D. Westphal, V. Vashook, U. Guth: Selectivity of HC-sensitive electrode materials for mixed potential gas sensors, *Solid State Ionics*, **169**, 115–119 (2004), doi: 10.1016/S0167-2738(03)00082-1
- [114] J. Zosel, R. Müller, V. Vashook, U. Guth: Response behavior of perovskites and Au/oxide composites as HC-electrodes in different combustibles, *Solid State Ionics*, **175**, 531–533 (2004), doi: 10.1016/j.ssi.2004.01.074
- [115] J. Zosel, D. Tuchtenhagen, K. Ahlborn, U. Guth: Mixed potential gas sensor with short response time, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **130**, 326–329 (2008), doi: 10.1016/j.snb.2007.08.008
- [116] X. Zhang, H. Kohler, M. Schwotzer, Y.H. Wu, U. Guth: Mixed-potential gas sensor with layered Au,Pt-YSZ electrode: Investigating the sensing mechanism with steady state and dynamic electrochemical methods, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **252**, 554–560 (2017), doi: 10.1016/j.snb.2017.05.168
- [117] X. Zhang, H. Kohler, M. Schwotzer, Y.H. Wu, U. Guth: Layered Au,Pt-YSZ mixed potential gas sensing electrode: Correlation among sensing response, dynamic electrochemical behavior and structural properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **278**, 117–125 (2019), doi: 10.1016/j.snb.2018.09.073
- [118] S. Zhuiykov: Mathematical modelling of YSZ-based potentiometric gas sensors with oxide sensing electrodes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **120**, 645–656 (2007), doi: 10.1016/j.snb.2006.03.022
- [119] H.-H. Strehblow: Corrosion current density, Published in: A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (Hrsg.), *Electrochemical Dictionary*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008), S. 116–117, doi: 10.1007/978-3-340-74598-3
- [120] L. Cáceres, T. Vargas, L. Herrera: Determination of electrochemical parameters and corrosion rate for carbon steel in un-buffered sodium chloride solutions using a superposition model, *Corrosion Science*, **49**, 3168–3184 (2007), doi: 10.1016/j.corsci.2007.03.003
- [121] L. Chen, J. Hu, X. Zhong, Q. Zhang, Y. Zheng, Z. Zhang, D. Zeng: Corrosion Behaviors of Q345R Steel at the Initial Stage in an Oxygen-Containing Aqueous Environment: Experiment and Modeling, *Materials*, **11** (2018), doi: 10.3390/ma11081462
- [122] D.E. Williams, P. McGeehin: Solid-state gas sensors and monitors, Published in: D. Pletcher (Hrsg.), *Electrochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (1984), S. 246–290, ISBN 978-0-85186-077-0, doi: 10.1039/9781847559944-00246
- [123] T. Hibino, S. Kakimoto, M. Sano: Non-Nernstian Behavior at Modified Au Electrodes for Hydrocarbon Gas Sensing, *Journal of The Electrochemical Society*, **146**, 3361 (1999), doi: 10.1149/1.1392478

- [124] J. Janek, C. Korte: Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia - morphological instability of the moving reaction front, *Solid State Ionics*, **116**, 181–195 (1999), doi: 10.1016/S0167-2738(98)00415-9
- [125] K.W. Schlichting, N.P. Padture, P.G. Klemens: Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia, *Journal of Materials Science*, **36**, 3003–3010 (2001), doi: 10.1023/A:1017970924312
- [126] D.J. Blundell, B.N. Osborn: The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone), *Polymer*, **24**, 953–958 (1983), doi: 10.1016/0032-3861(83)90144-1
- [127] O.B. Searle, R.H. Pfeiffer: Victrex® poly(ethersulfone) (PES) and Victrex® poly(etheretherketone) (PEEK), *Polymer Engineering & Science*, **25**, 474–476 (1985), doi: 10.1002/pen.760250808
- [128] S.M. Kurtz: Chemical and Radiation Stability of PEEK, Published in: S.M. Kurtz (Hrsg.), *PEEK Biomaterials Handbook*, Elsevier, Oxford, UK (2012), S. 75–79, ISBN 9781437744637, doi: 10.1016/B978-1-4377-4463-7.10006-5
- [129] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot: Transport phenomena, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (2002)
- [130] V. Läßle: Einführung in die Festigkeitslehre, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2011), doi: 10.1007/978-3-8348-8281-3
- [131] C.J. Reidy, T.J. Fleming, S. Hampshire, M.R. Towler: Comparison of Microwave and Conventionally Sintered Yttria-Doped Zirconia Ceramics, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **8**, 1475–1485 (2011), doi: 10.1111/j.1744-7402.2011.02608.x
- [132] A. Yuzaki: Thermal history of alumina-toughened ionic conductive zirconia ceramics, *Solid State Ionics*, **109**, 273–277 (1998), doi: 10.1016/S0167-2738(98)00086-1
- [133] ESL Electroscience: Partially Stabilized Zirconia Tape 42020 [online]. [Zugriff am: 18.10.2018] Verfügbar unter: <http://www.electroscience.com/sites/default/files/datasheets/42020.pdf>
- [134] KERAFOLE Keramische Folien GmbH: Keraprotec [online]. [Zugriff am: 18.10.2018] Verfügbar unter: https://www.kerafol.com/fileadmin/user_upload/Ceramic_Tapes_Substrates/downloads/2018/KERAFOLE_CTS_Datenblatt_Keraprotec_07-18.pdf
- [135] F. Schubert, S. Wollenhaupt, J. Kita, G. Hagen, R. Moos: Platform to develop exhaust gas sensors manufactured by glass-solder-supported joining of sintered yttria-stabilized zirconia, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, **5**, 25–32 (2016), doi: 10.5194/jsss-5-25-2016
- [136] ESL Electroscience: Alumina Dielectric 4530 [online]. [Zugriff am: 21.10.2018] Verfügbar unter: <http://electroscience.com/sites/default/files/datasheets/4530.pdf>
- [137] ESL Electroscience: Co-Firing Platinum Conductor 5571 [online]. [Zugriff am: 21.10.2018] Verfügbar unter: <http://electroscience.com/sites/default/files/datasheets/5571.pdf>
- [138] Heraeus: High Temperature Glaze for Platinum and Steel Insulation [online]. [Zugriff am: 23.10.2018] Verfügbar unter: https://www.heraeus.com/media/media/het/doc_het/products_and_solutions_het_documents/thick_film/data_sheets_th/Dielectrics_IP_211.pdf
- [139] DuPont: DuPont QM44 Dielectric [online]. [Zugriff am: 23.10.2018] Verfügbar unter: <http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/electronic-and-electrical-materials/documents/prodlib/QM44.pdf>
- [140] Heraeus: Fuel Cell Materials [online]. [Zugriff am: 23.10.2018] Verfügbar unter: https://www.heraeus.com/media/media/het/doc_het/products_and_solutions_het_documents/thick_film/data_sheets_th/Fuel_Cell_Materials_Product_Feature.pdf

- [141] Y. Guan, C. Li, X. Cheng, B. Wang, R. Sun, X. Liang, J. Zhao, H. Chen, G. Lu: Highly sensitive mixed-potential-type NO₂ sensor with YSZ processed using femtosecond laser direct writing technology, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **198**, 110–113 (2014), doi: 10.1016/j.snb.2014.02.098
- [142] L. Wang, W. Meng, Z. He, W. Meng, Y. Li, L. Dai: Enhanced selective performance of mixed potential ammonia gas sensor by Au nanoparticles decorated CeVO₄ sensing electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **272**, 219–228 (2018), doi: 10.1016/j.snb.2018.05.156
- [143] D. Schönauer-Kamin, M. Fleischer, R. Moos: Influence of the V₂O₅ content of the catalyst layer of a non-Nernstian NH₃ sensor, *Solid State Ionics*, **262**, 270–273 (2014), doi: 10.1016/j.ssi.2013.08.035
- [144] Heraeus: Platinum Conductor [online]. [Zugriff am: 23.10.2018] Verfügbar unter: https://www.heraeus.com/media/media/het/doc_het/products_and_solutions_het_documents/thick_film/thick_film_data_sheets/hybrid_electronics/sensors/Component_Metallization_CL11-5100.pdf
- [145] ESL Electroscience: Platinum Conductor 5542 Print GD 5542 Pouring GD [online]. [Zugriff am: 23.10.2018] Verfügbar unter: <http://electroscience.com/sites/default/files/datasheets/5542.pdf>
- [146] ESL Electroscience: Co-Firing Porous Platinum Conductor 5570 [online]. [Zugriff am: 23.10.2018] Verfügbar unter: <http://electroscience.com/sites/default/files/datasheets/5570.pdf>
- [147] ESL Electroscience: Cermet Gold Conductor 8881-B [online]. [Zugriff am: 23.10.2018] Verfügbar unter: <http://electroscience.com/sites/default/files/datasheets/8881-B.pdf>
- [148] Y. Fujio, V.V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura: Zirconia-Based Sensor Using ZnCr₂O₄ Sensing Electrode for Measurement of Total Concentration of Various Hydrocarbons, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11**, J73 (2008), doi: 10.1149/1.2965822
- [149] H. Tajizadegan, A. Heidary, O. Torabi, M.-H. Golabgir, A. Jamshidi: Synthesis and Characterization of ZnCr₂O₄ Nanospinel Prepared via Homogeneous Precipitation Using Urea Hydrolysis, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **13**, 289–294 (2016), doi: 10.1111/ijac.12440
- [150] P. Schmidt-Zhang, U. Guth: A planar thick film sensor for hydrocarbon monitoring in exhaust gases, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **99**, 258–263 (2004), doi: 10.1016/j.snb.2003.11.018
- [151] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet: Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, John Wiley & Sons, Inc., Newark, USA (2017), S. 56
- [152] C.-H. Lee, Y.-W. Chen: Effect of Basic Additives on Pt/Al₂O₃ for CO and Propylene Oxidation under Oxygen-Deficient Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**, 1498–1506 (1997), doi: 10.1021/ie960414u
- [153] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys: The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/Al₂O₃ in propene total oxidation: Transition metal oxides and ceria, *Journal of Catalysis*, **229**, 154–162 (2005), doi: 10.1016/j.jcat.2004.10.003
- [154] S.E. Voltz, C.R. Morgan, D. Liederman, S.M. Jacob: Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **12**, 294–301 (1973), doi: 10.1021/i360048a006
- [155] D. Chatterjee, O. Deutschmann, J. Warnatz: Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst, *Faraday Discussions*, **119**, 371–384 (2001), doi: 10.1039/B101968F

- [156] Y. Fujio, V.V. Plashnitsa, M. Breedon, N. Miura: Construction of sensitive and selective zirconia-based CO sensors using ZnCr_2O_4 -based sensing electrodes, *Langmuir*, **28**, 1638–1645 (2012), doi: 10.1021/la203935w
- [157] T. Tabata, G.M. Kokitsu, H. Ohtsuka, O. Okada, L.M.F. Sabatino, G. Bellussi: Study on catalysts of selective reduction of NO_x using hydrocarbons for natural gas engines, *Catalysis Today*, **27**, 91–98 (1996), doi: 10.1016/0920-5861(95)00175-1
- [158] R. Brosius, J.A. Martens: Reaction Mechanisms of Lean-Burn Hydrocarbon SCR over Zeolite Catalysts, *Topics in Catalysis*, **28**, 119–130 (2004), doi: 10.1023/B:TOCA.0000024341.19779.82
- [159] E. Barsoukov, J.R. Macdonald: Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA (2005), doi: 10.1002/0471716243
- [160] J.E. Bauerle: Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30**, 2657–2670 (1969), doi: 10.1016/0022-3697(69)90039-0
- [161] N. Matsui: Complex-impedance analysis for the development of zirconia oxygen sensors, *Solid State Ionics*, **3-4**, 525–529 (1981), doi: 10.1016/0167-2738(81)90144-2
- [162] M. Kleitz, L. Dessemond, M.C. Steil: Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias, *Solid State Ionics*, **75**, 107–115 (1995), doi: 10.1016/0167-2738(94)00143-G
- [163] M. Hendriks: The electrochemical double-layer capacitance of yttria-stabilised zirconia, *Solid State Ionics*, **146**, 211–217 (2002), doi: 10.1016/S0167-2738(01)01017-7
- [164] T. Wang, R.F. Novak, R.E. Soltis: A study of factors that influence zirconia/platinum interfacial impedance using equivalent circuit analysis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **77**, 132–138 (2001), doi: 10.1016/S0925-4005(01)00684-0
- [165] S.P.S. Badwal: Effect of dopant concentration on the grain boundary and volume resistivity of yttria-zirconia, *Journal of Materials Science Letters*, **6**, 1419–1421 (1987), doi: 10.1007/BF01689307
- [166] M. Wierzbicka, P. Pasierb, M. Rekas: CO_2 sensor studied by impedance spectroscopy, *Physica B: Condensed Matter*, **387**, 302–312 (2007), doi: 10.1016/j.physb.2006.04.020
- [167] J. Huang: Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond, *Electrochimica Acta*, **281**, 170–188 (2018), doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.136
- [168] R. Ramamoorthy, S.A. Akbar, P.K. Dutta: Dependence of potentiometric oxygen sensing characteristics on the nature of electrodes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **113**, 162–168 (2006), doi: 10.1016/j.snb.2005.02.043
- [169] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi: Microstructure of Pt electrodes and its influence on the oxygen transfer kinetics, *Solid State Ionics*, **18-19**, 1054–1059 (1986), doi: 10.1016/0167-2738(86)90308-5
- [170] B.R. Baliga, S.V. Patankar: A new finite-element formulation for convection-diffusion problems, *Numerical Heat Transfer*, **3**, 393–409 (1980), doi: 10.1080/01495728008961767
- [171] E.R. Cohen, T. Cvitas, J.G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner; *et al.*: Quantities, units and symbols in physical chemistry, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, UK (2008)
- [172] D.F. Fairbanks, C.R. Wilke: Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry*, **42**, 471–475 (1950), doi: 10.1021/ie50483a022
- [173] R.J. Millington: Gas Diffusion in Porous Media, *Science*, **130**, 100–102 (1959), doi: 10.1126/science.130.3367.100-a

- [174] L.M. Pismen: Diffusion in porous media of a random structure, *Chemical Engineering Science*, **29**, 1227–1236 (1974), doi: 10.1016/0009-2509(74)80122-3
- [175] L. Shen, Z. Chen: Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, *Chemical Engineering Science*, **62**, 3748–3755 (2007), doi: 10.1016/j.ces.2007.03.041
- [176] E.L. Cussler: Multicomponent Diffusion, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, NL (1976), S. 14
- [177] R.S. Brodkey, H.C. Hershey: Transport phenomena: a unified approach, Brodkey Publishing, Columbus, USA (2001), S. 800
- [178] K. Asano: Mass Transfer, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006), doi: 10.1002/3527609180, S. 14
- [179] T. Ritter, S. Wiegärtner, G. Hagen, R. Moos: Simulation of a thermoelectric gas sensor that determines hydrocarbon concentrations in exhausts and the light-off temperature of catalyst materials, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, **6**, 395–405 (2017), doi: 10.5194/jsss-6-395-2017
- [180] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki: Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part I: Theoretical consideration of reaction model, *Solid State Ionics*, **22**, 313–322 (1987), doi: 10.1016/0167-2738(87)90149-4
- [181] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki: Electrode reaction at Pt, O₂(g)/stabilized zirconia interfaces. Part II: Electrochemical measurements and analysis, *Solid State Ionics*, **22**, 323–330 (1987), doi: 10.1016/0167-2738(87)90150-0
- [182] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler: Identification of the reaction mechanism of the Pt, O₂(g) | yttria-stabilized zirconia system Part I: General framework, modelling, and structural investigation, *Solid State Ionics*, **117**, 187–202 (1999), doi: 10.1016/S0167-2738(98)00341-5
- [183] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler: Identification of the reaction mechanism of the Pt, O₂(g) | yttria-stabilized zirconia system Part II: Model implementation, parameter estimation, and validation, *Solid State Ionics*, **117**, 203–217 (1999), doi: 10.1016/S0167-2738(98)00340-3
- [184] K. Ramanathan, C.S. Sharma: Kinetic Parameters Estimation for Three Way Catalyst Modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 9960–9979 (2011), doi: 10.1021/ie200726j
- [185] D. Kanno, N. Shikazono, N. Takagi, K. Matsuzaki, N. Kasagi: Evaluation of SOFC anode polarization simulation using three-dimensional microstructures reconstructed by FIB tomography, *Electrochimica Acta*, **56**, 4015–4021 (2011), doi: 10.1016/j.electacta.2011.02.010
- [186] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge: Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **37**, 1151–1163 (1991), doi: 10.1002/aic.690370805
- [187] I.V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghib, J.N. Harb, D.R. Wheeler: Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, *Journal of Power Sources*, **188**, 592–600 (2009), doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.032
- [188] M. Andersson, J. Yuan, B. Sundn: SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **55**, 773–788 (2012), doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.10.032
- [189] H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo: Study of oxygen adsorption on platinum through observation of exchange current in a solid electrolyte concentration cell, *Electrochimica Acta*, **28**, 379–382 (1983), doi: 10.1016/0013-4686(83)85137-8

- [190] R. Guidelli, R.G. Compton, J.M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler, S. Trasatti: Defining the transfer coefficient in electrochemistry, An assessment (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **86**, 245–258 (2014), doi: 10.1515/pac-2014-5026
- [191] J.O.'M. Bockris, A. Gochev: Temperature dependence of the symmetry factor in electrode kinetics, *The Journal of Physical Chemistry*, **90**, 5232–5239 (1986), doi: 10.1021/j100412a067
- [192] B.E. Conway, Tessier D. F., D.P. Wilkinson: Temperature Dependence of the Tafel Slope and Electrochemical Barrier Symmetry Factor, β , in *Electrode Kinetics, Journal of The Electrochemical Society*, **136**, 2486 (1989), doi: 10.1149/1.2097440
- [193] A. Damjanovic: Temperature dependence of symmetry factors and the significance of experimental activation energies, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **355**, 57–77 (1993), doi: 10.1016/0022-0728(93)80354-K
- [194] C.H. Bamford, R.G. Compton (ed.): *Electrode Kinetics: Principles and Methodology*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, USA (1986)
- [195] H.R. Schwarz, N. Köckler: *Numerische Mathematik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2009), doi: 10.1007/978-3-8348-9282-9, S. 105
- [196] J. Gieshoff, A. Schäfer-Sindlinger, P.C. Spurk, J.A.A. van den Tillaart, G. Garr: Improved SCR Systems for Heavy Duty Applications, *SAE Technical Paper*, **2000-01-0189** (2000), doi: 10.4271/2000-01-0189
- [197] D. Bhatia, R.W. McCabe, M.P. Harold, V. Balakotaiah: Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts, *Journal of Catalysis*, **266**, 106–119 (2009), doi: 10.1016/j.jcat.2009.05.020
- [198] M. Jaroniec, J. Narkiewicz, W. Rudziński: Adsorption of gas mixtures on heterogeneous surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **65**, 9–18 (1978), doi: 10.1016/0021-9797(78)90254-0
- [199] J. Wang: *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA (2006), doi: 10.1002/0471790303, S. 37-41
- [200] D.N. Misra: Jovanovich adsorption isotherm for heterogeneous surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, **43**, 85–88 (1973), doi: 10.1016/0021-9797(73)90350-0
- [201] P. Kočí, F. Štěpánek, M. Kubíček, M. Marek: Meso-scale modelling of CO oxidation in digitally reconstructed porous Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Chemical Engineering Science*, **61**, 3240–3249 (2006), doi: 10.1016/j.ces.2005.12.008
- [202] A.A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, G.E. Blau, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro: Kinetics of the water–gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria, *Catalysis Today*, **123**, 224–234 (2007), doi: 10.1016/j.cattod.2007.02.031
- [203] M. Duerr, S. Gair, A. Cruden, J. McDonald: Dynamic electrochemical model of an alkaline fuel cell stack, *Journal of Power Sources*, **171**, 1023–1032 (2007), doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.011
- [204] K.B. Oldham, J.C. Myland: Modelling cyclic voltammetry without digital simulation, *Electrochimica Acta*, **56**, 10612–10625 (2011), doi: 10.1016/j.electacta.2011.05.044
- [205] B.J. Adesokan, X. Quan, A. Evgrafov, A. Heiskanen, A. Boisen, M.P. Sørensen: Experimentation and numerical modeling of cyclic voltammetry for electrochemical micro-sized sensors under the influence of electrolyte flow, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **763**, 141–148 (2016), doi: 10.1016/j.jelechem.2015.12.029
- [206] S.B. Adler: Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **143**, 3554 (1996), doi: 10.1149/1.1837252

- [207] S. Fischer, R. Pohle, B. Farber, R. Proch, J. Kaniuk, M. Fleischer, R. Moos: Method for detection of NO_x in exhaust gases by pulsed discharge measurements using standard zirconia-based lambda sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **147**, 780–785 (2010), doi: 10.1016/j.snb.2010.03.092
- [208] J. Exner, G. Albrecht, D. Schönauer-Kamin, J. Kita, R. Moos: Pulsed Polarization-Based NO_x Sensors of YSZ Films Produced by the Aerosol Deposition Method and by Screen-Printing, *Sensors*, **17** (2017), doi: 10.3390/s17081715
- [209] F. Liu, Y. Guan, M. Dai, H. Zhang, Y. Guan, R. Sun, X. Liang, P. Sun, F. Liu, G. Lu: High performance mixed-potential type NO₂ sensors based on three-dimensional TPB and Co₃V₂O₈ sensing electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **216**, 121–127 (2015), doi: 10.1016/j.snb.2015.04.048
- [210] G.K. Batchelor: Equations Governing the Motion of a Fluid, Published in: G.K. Batchelor (Hrsg.), *An Introduction to Fluid Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2000), S. 131–173, ISBN 9780511800955, doi: 10.1017/CBO9780511800955.005
- [211] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine: Fundamentals of heat and mass transfer, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA (2007), S. 559–618
- [212] H.W. Haslach: Electromagnetism and Joule Heating, Published in: H.W. Haslach (Hrsg.), *Maximum Dissipation Non-Equilibrium Thermodynamics and its Geometric Structure*, Springer-Verlag, New York, USA (2011), S. 257–268, ISBN 978-1-4419-7764-9, doi: 10.1007/978-1-4419-7765-6_10
- [213] A. O'Dwyer: Handbook of PI and PID controller tuning rules, Imperial College Press, Singapore, SGP (2009), S. 4–17
- [214] M. Wagner: Lineare und nichtlineare FEM - Eine Einführung mit Anwendungen in der Umformsimulation mit LS-DYNA®, Springer Vieweg, Wiesbaden (2017), doi: 10.1007/978-3-658-17866-6, S. 38–39
- [215] M. Munro: Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, 1919–1928 (1997), doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x
- [216] T. Bhowmick, S. Pattanayak: Thermal conductivity, heat capacity and diffusivity of rubbers from 60 to 300 K, *Cryogenics*, **30**, 116–121 (1990), doi: 10.1016/0011-2275(90)90256-C
- [217] VDI-Wärmeatlas, 11th ed, Springer Vieweg, Berlin (2013)
- [218] S.Z.D. Cheng, M.Y. Cao, B. Wunderlich: Glass Transition and Melting Behavior of Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) (PEEK), *Macromolecules*, **19**, 1868–1876 (1986), doi: 10.1021/ma00161a015
- [219] H. Yokokawa, Y. Takahashi: Laser-flash calorimetry II. Heat capacity of platinum from 80 to 1000 K and its revised thermodynamic functions, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **11**, 411–420 (1979), doi: 10.1016/0021-9614(79)90117-4
- [220] C. Degueldre, P. Tissot, H. Lartigue, M. Pouchon: Specific heat capacity and Debye temperature of zirconia and its solid solution, *Thermochimica Acta*, **403**, 267–273 (2003), doi: 10.1016/S0040-6031(03)00060-1
- [221] J. Merker, D. Lupton, M. Töpfer, H. Knake: High Temperature Mechanical Properties of the Platinum Group Metals, *Platinum Metals Review*, **45**, 74–82 (2001)
- [222] J.W. Arblaster: Crystallographic Properties of Platinum, *Platinum Metals Review*, **41**, 12–21 (1997)

- [223] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Katsuyuki, M. Mori: Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents, *Solid State Ionics*, **176**, 613–619 (2005), doi: 10.1016/j.ssi.2004.08.021
- [224] J. Kita, A. Engelbrecht, F. Schubert, A. Groß, F. Rettig, R. Moos: Some practical points to consider with respect to thermal conductivity and electrical resistivity of ceramic substrates for high-temperature gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **213**, 541–546 (2015), doi: 10.1016/j.snb.2015.01.041
- [225] Y. Xing, X. Bai, Y. Zhang: Mechanical, Thermal Conductive, and Dielectric Properties of Fluoroelastomer/Reduced Graphene Oxide Composites *In Situ* Prepared by Solvent Thermal Reduction, *Polymer Composites*, **35**, 1779–1785 (2014), doi: 10.1002/pc.22831
- [226] X. Huang, P. Jiang, T. Tanaka: A Review of Dielectric Polymer Composites with High Thermal Conductivity, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **27**, 8–16 (2011), doi: 10.1109/MEI.2011.5954064
- [227] J.J. Martin, P.H. Sidles, G.C. Danielson: Thermal Diffusivity of Platinum from 300° to 1200°K, *Journal of Applied Physics*, **38**, 3075–3078 (1967), doi: 10.1063/1.1710065
- [228] X. Guo: Size dependent grain-boundary conductivity in doped zirconia, *Computational Materials Science*, **20**, 168–176 (2001), doi: 10.1016/S0927-0256(00)00174-9
- [229] M. Abdul Kader, A.K. Bhowmick: Effect of filler on the Mechanical, Dynamic Mechanical, and Aging Properties of Binary and Ternary Blends of Acrylic Rubber, Fluorocarbon Rubber, and Polyacrylate, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 278–286 (2003), doi: 10.1002/app.12780
- [230] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan, Mayinger F.: *Thermodynamik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2009), doi: 10.1007/978-3-540-92895-9, S. 37-39
- [231] M. Schmidt, D. Pohle, T. Rechtenwald: Selective Laser Sintering of PEEK, *CIRP Annals*, **56**, 205–208 (2007), doi: 10.1016/j.cirp.2007.05.097
- [232] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell: *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York, USA (2001)
- [233] R.A. Svehla, R.S. Brokaw: Thermodynamic and transport properties for the $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ system, *NASA Technical Report*, **NASA-TN-D-3327**, 1–58 (1966)
- [234] P. Patnaik: *A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA (2007), doi: 10.1002/9780470134955

Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Artikel

- T. Ritter, J. Lattus, G. Hagen, R. Moos: On the influence of the NO_x equilibrium reaction on mixed potential sensor signals: A comparison between FE modelling and experimental data, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **296** (2019) 126627, doi: 10.1016/j.snb.2019.126627
- T. Ritter, J. Lattus, G. Hagen, R. Moos: A finite element model for mixed potential sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **287**, 476-485 (2019), doi: 10.1016/j.snb.2019.02.052
- T. Ritter, M. Seibel, F. Hofmann, M. Weibel, R. Moos: Simulation of a NO_x Sensor for Model-Based Control of Exhaust Aftertreatment Systems, *Topics in Catalysis*, **62**, 150-156 (2018), doi: 10.1007/s11244-018-1102-3
- T. Ritter, J. Lattus, G. Hagen, R. Moos: Effect of the Heterogeneous Catalytic Activity of Electrodes for Mixed Potential Sensors, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, B795-B803 (2018), doi: 10.1149/2.0181816jes
- T. Ritter, G. Hagen, J. Lattus, R. Moos: Solid state mixed-potential sensors as direct conversion sensors for automotive catalysts, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **255**, 3025-3032 (2018), doi: 10.1016/j.snb.2017.09.126
- T. Ritter, S. Wiegärtner, G. Hagen, R. Moos: Simulation of a thermoelectric gas sensor that determines hydrocarbon concentrations in exhausts and the light-off temperature of catalyst materials, *Journal of Sensors and Sensor Systems*, **6**, 395-405 (2017), doi: 10.5194/jsss-6-395-2017
- T. Ritter, G. Hagen, J. Kita, S. Wiegärtner, F. Schubert, R. Moos: Self-heated HTCC-based ceramic disc for mixed potential sensors and for direct conversion sensors for automotive catalysts, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **248**, 793–802 (2017), doi: 10.1016/j.snb.2016.11.079

Tagungsbeiträge

- T. Ritter, M. Seibel, F. Hofmann, M. Weibel, R. Moos, Simulation of a NO_x sensor for model-based control of exhaust aftertreatment systems, *Catalysis for Automotive Pollution Control*, 29.10.-31.10.2018, Brussels, Belgium
- T. Ritter, G. Hagen, R. Moos: Mixed-potential based direct catalyst conversion sensor: Independency of the sensor response from oxygen, electrode material, and from the type of analyte, *The 17th International Meeting on Chemical Sensors*, 15.07.-19.07.2018, Vienna, Austria, 132-133, doi: 10.5162/IMCS2018/GS3.4
- T. Ritter, G. Hagen, R. Moos: Direct Catalyst Conversion Sensor in Form of a Single Self-Heated Mixed-Potential Device, *Proceedings 2017*, 03.09.-06.09.2017, Paris, France, 424, doi: 10.3390/proceedings1040424
- T. Ritter, S. Wiegärtner, G. Hagen, R. Moos: Simulation of a thermoelectric gas sensor to determine hydrocarbons in exhaust gases and to characterize catalyst materials, *Proceedings Sensor 2017*, 30.5.-1.6.2017, Nürnberg, Germany, 720-722, doi: 10.5162/sensor2017/P5.7
- T. Ritter, G. Hagen, R. Moos: Novel mixed potential sensor device to compare two gas compartments and to determine directly the conversion of an automotive catalyst, *Proceedings Sensor 2017*, 30.5.-1.6.2017, Nürnberg, Germany, 121-124, doi: 10.5162/sensor2017/A6.4
- T. Ritter, G. Hagen, J. Kita, S. Wiegärtner, F. Schubert, R. Moos: Self-heated direct conversion sensor for automotive catalysts manufactured in HTCC technology, *The 16th International Meeting on Chemical Sensors*, 10.07.-13.07.2016, Jeju Island, Korea
- T. Ritter, S. Wiegärtner, G. Hagen, R. Moos: Modelling of a Temperature Modulated Thermoelectric Hydrocarbon Gas Sensor, *The 16th International Meeting on Chemical Sensors*, 10.07.-13.07.2016, Jeju Island, Korea

Patente

- T. Ritter, G. Hagen, R. Moos: Eigenbeheizbare keramische Scheibe, Aktenzeichen DE 10 2016 008 251.8, Prioritätsdatum 07.07.2016

Danksagung

Die Anfertigung dieser Dissertation wäre nie möglich gewesen, wenn mich nicht einige Menschen auf die unterschiedlichste Art und Weise unterstützend begleitet hätten. Ich möchte mich daher herzlich bei all diesen dafür bedanken.

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos. Jederzeit konnte ich auf seine uneingeschränkte Unterstützung und sein Vertrauen mir gegenüber zählen. Die fachlichen Diskussionen waren stets Anreiz für neue Ideen und Problemlösungen. Die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen, war in vielerlei Hinsicht lehrreich und voller neuer Erfahrungen. Selten werde ich mich wieder so aufgehoben fühlen. Darüber hinaus bedanke ich mich auch bei meinem Zweitgutachter Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans Ulrich Guth für seine Unterstützung.

Ebenfalls hervorheben möchte ich Dr.-Ing. Gunter Hagen, der mich während meines Studiums überhaupt erst zu einer Promotion ermutigt hat. Ohne sein Zutun wäre es wohl nie dazu gekommen. Vielen Dank dafür und das Vertrauen in meine Kenntnisse. Trotz der ein oder anderen zu Bruch gegangenen Probe hat er stets an mich geglaubt.

Die wohl beste Einarbeitung, die man sich wünschen konnte, durfte ich dank Dipl.-Ing. Sven Wiegärtner erfahren. Dabei sind nicht nur die fachlichen Aspekte gemeint, auch die Eingliederung in den Lehrstuhllalltag konnte ich dank seiner Führung so schnell wie nur möglich meistern.

Darüber hinaus möchte ich Dr.-Ing. Jarek Kita danken. Sein uneingeschränktes Vertrauen bei der Weitergabe von Simulationserfahrungen ermöglichte mir meine ganz eigene Vorlesung zu gestalten. Ebenso beruht meine detaillierte Kenntnis der Bearbeitung von Keramiken auf seiner umfassenden Erfahrung.

Technische Unterstützung konnte ich vor allem durch Dipl.-Ing. (FH) Jürgen Deerberg erfahren. Seine Kenntnisse zu Hardware und Software haben die umfänglichen Messreihen so leicht wie nur eben möglich gemacht.

Frau Angelika Mergner danke ich für die Anfertigung der REM-Aufnahmen und für den wissenschaftlichen aber vor allem freundschaftlichen Austausch an Erfahrungen. Auf ihre Hilfe und Tipps konnte ich immer zählen.

Die mir zunächst noch abstrakt erscheinende Welt der Elektrochemie konnte dank der Diskussionen mit Herrn Dr. Martin Hämmerle zu einer spannenden Herausforderung mit erstaunlich klaren Strukturen werden.

Dem ganzen Lehrstuhlteam danke ich für den anregenden, fachlichen Austausch, sowie der schönen Zeit auf Ausflügen wie in Oldenburg oder Brüssel. Ich bedanke mich im Besonderen auch für die fachfremden Unterredungen, vor allem mit meinem Bürokollegen Dr.-Ing. Andreas Engelbrecht.

Herrn Dr.-Ing. Dominik Hanft danke ich für die Anfertigung der LSM-Aufnahmen, die Diskussionen ob nun fachlich oder fachfremd, vor allem aber auch für die kritischen Bewertungen meiner Arbeit.

Die mir oft befremdliche Grammatik wurde dank Laura Lattus M.A. auch ein Freund dieses Schriftstücks, was durchaus eine der schwersten Aufgaben im Zuge dieser Arbeit war.

Um eine solche wissenschaftliche Arbeit zu erstellen, ist stets die entsprechende Grundsubstanz notwendig. Für diese danke ich meiner ganzen Familie und natürlich vor allem meinen Eltern. Sie haben stets zu mir gehalten und mich bedingungslos moralisch, aber auch tatkräftig unterstützt, wofür ich ihnen von Herzen dankbar bin.

Der größte Dank gilt wohl Dipl.-Ing. Julia Lattus, vor allem, weil sie ihre Freizeit mit dieser Arbeit teilen musste. So war ihr immens großer Anteil an fachlicher Unterstützung fast nur Nebensache. Viel wichtiger war ihr Lächeln nach langen Stunden der Simulation und der Messungen sehen zu dürfen, was für mich die größte Quelle der Kraft und Motivation war.